

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

Samantha Husmann

**Materiais multifuncionais baseados em nanocompósitos do  
tipo nanotubos de carbono e análogos de azul da Prússia**

2014



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Samantha Husmann

**Materiais multifuncionais baseados em nanocompósitos do  
tipo nanotubos de carbono e análogos de azul da Prússia**

Dissertação apresentada como requisito  
parcial à obtenção do grau de Mestre em  
Química no Programa de Pós-Graduação em  
Química da Universidade Federal do Paraná  
Área: Química Inorgânica  
Admissão no programa: Agosto/2012

Orientador: Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin

Curitiba

2014

---

H971m

Husmann, Samantha

Materiais multifuncionais baseados em nanocompósitos do tipo nanotubos de carbono e análogos de azul da Prússia/ Samantha Husmann. – Curitiba, 2014.

139 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2014.

Orientador: Aldo José Gorgatti Zarbin .

Bibliografia: p. 117-139.

1. Filmes finos. 2. Nanotubos de carbono. 3. Cianetos. 4. Pigmentos . I. Universidade Federal do Paraná. II. Zarbin, Aldo José Gorgatti. III. Título.

CDD: 530.4175

TERMO DE APROVAÇÃO

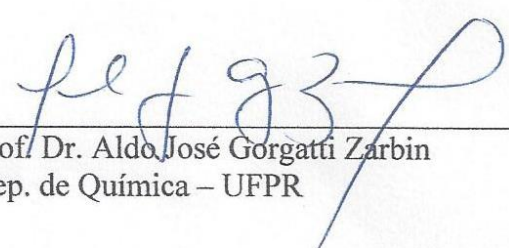
**MATERIAIS MULTIFUNCIONAIS BASEADOS EM NANOCOMPÓSITOS DO TIPO  
NANOTUBOS DE CARBONO E ANÁLOGOS DE AZUL DA PRÚSSIA**

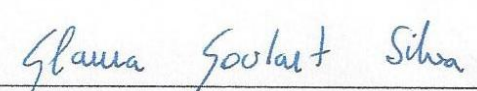
por

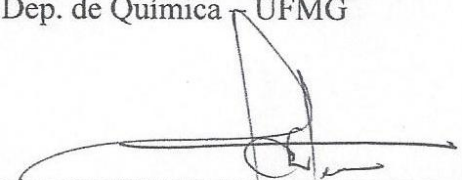
SAMANTHA HUSMANN

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,  
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:

  
Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin  
Dep. de Química – UFPR

  
Prof.ª Dr.ª Glaucia Goulart Silva  
Dep. de Química – UFMG

  
Prof. Dr. Márcio Eduardo Vidotti Miyata  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 22 de julho de 2014.



Dedico este trabalho aos meus pais, Izân e

Sandra, à minha irmã, Danielle,

e ao meu namorado, Dionei.

## AGRADECIMENTOS

❖ Ao Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin, pela orientação, paciência, dedicação e amizade;

❖ Aos professores Dr. Herbert Winnischofer e Dr. Marcio Vidotti, pela participação e contribuições na banca de exame de qualificação;

❖ Ao professor Dr. Marcio Vidotti e à professora Dra. Glaura Goulart Silva, pelo aceite e participação na banca de defesa da dissertação;

❖ Ao CNPq, pela bolsa concedida;

❖ À professora Dra. Marcela Mohallem de Oliveira e ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, pelas imagens de MET;

❖ Aos amigos GQMs (e ex-GQMs) Rodrigo, Hiany, Carol, Edson (sal), Eduardo (mascote), Sergio (foz), Jéssica, Laís, Victor e Adir, pelas discussões científicas e não científicas, pela zoeira (que nunca dorme) e por tornarem o trabalho muito mais divertido;

❖ Aos colegas do LabQAM, pela amizade e pelo ótimo ambiente de trabalho, especialmente à Arlene, Bianca, Suzi, Larissa, Dani, Ale, Ana, Belisa, Kelly e Sandra;

❖ Aos amigos dentro e fora do departamento de Química, que em algum momento participaram de um churrasco, dividiram uma cerveja, deram risada ou contribuíram de alguma forma para garantir bons momentos mesmo quando as coisas não iam bem, e aqui eu destaco: Ava, Kheoma, Gui, Karen, Gabriel, Fabio Caetano, Lismery, Fran, Paulo, Pati, Digo, Guh e NENAS;

❖ À minha irmã e aos meus pais, que sempre me apoiaram e nunca duvidaram de minhas escolhas, participando de todas as minhas dificuldades e conquistas;

❖ Agradeço especialmente ao meu amigo e namorado Dionei, que mais do que ninguém me acompanhou no desenvolvimento deste trabalho, aguentando meu mau humor, comemorando minhas conquistas, tendo paciência, privando-se de muitos finais de semana e, independentemente de qualquer coisa, me apoiando sempre.

## RESUMO

Filmes finos de nanocompósitos formados entre nanotubos de carbono (NTCs) e análogos de azul da Prússia ( $M[M'(CN)_6]$ ) foram sintetizados através de uma reação heterogênea envolvendo espécies metálicas presentes no interior dos nanotubos de carbono. Com este objetivo, nanotubos de carbono preenchidos com espécies de cobalto foram sintetizados a partir da pirólise do cobaltoceno. Diversos parâmetros de síntese foram variados, e seus efeitos sobre a produção de NTCs foram estudados através da caracterização das diferentes amostras obtidas, através das técnicas de espectroscopia Raman, difratometria de raios X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. Diferentes rotas de tratamento químico e dispersão dos nanotubos sintetizados foram testadas visando a deposição de filmes de melhor qualidade. Filmes finos de nanotubos de carbono preenchidos com espécies de cobalto ou espécies de ferro foram empregados na eletrodeposição de análogos de azul da Prússia (AAP). Os filmes de NTCs preenchidos com ferro foram utilizados na formação do hexacianorutenato de ferro (FeHCRu), através da reação das espécies de ferro dos NTCs com íons  $[Ru(CN)_6]^{4-}$  em solução aquosa. Os filmes de NTCs preenchidos com cobalto foram utilizados na formação do hexacianoferrato de cobalto (CoHCFé), através da reação das espécies de cobalto dos NTCs com íons  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  em solução aquosa. O pH de eletrodeposição de ambos os nanocompósitos foi avaliado, mostrando a necessidade de meio ácido para a formação. A estabilidade dos nanocompósitos foi verificada por voltametria cíclica em eletrólito de suporte e observou-se uma relação direta entre estabilidade e morfologia do material, que por sua vez é governada pelo pH de síntese. Todos os nanocompósitos NTC/AAP foram caracterizados por espectroscopia Raman e UV-Vis, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e voltametria cíclica. Os dois diferentes nanocompósitos foram aplicados como sensores de peróxido de hidrogênio, com determinações de  $H_2O_2$  realizadas por cronoamperometria. Ambos apresentaram excelentes resultados, com destaque para o NTC/FeHCRu, com limites de detecção de  $1,27 \text{ nmol L}^{-1}$ . As propriedades eletrocromáticas do compósito NTC/FeHCRu também foram avaliadas, apresentando alta estabilidade e bons parâmetros de eficiência.

## ABSTRACT

Nanocomposites between Prussian blue analogues ( $M[M'(CN)_6]$ ) and carbon nanotubes (CNTs) were synthesized as thin and transparent films through an heterogeneous reaction between metallic species encapsulated within CNTs cavities and metalcyanide ions in aqueous solution. Initially, carbon nanotubes with cobalt filling were synthesized from cobaltocene pyrolysis. Synthetic parameters were evaluated and their effect over the CNTs production were studied through several characterizations techniques such as Raman spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. Different CNTs treatments and dispersion methodologies were studied aiming the deposition of high-quality thin films. Cobalt or iron filled CNTs films were applied for Prussian blue analogues (PBA) electrodeposition. Electrodeposition of iron hexacyanoruthenate (FeHCRu) onto iron filled CNTs thin films was performed by the reaction between the iron species and  $[Ru(CN)_6]^{4-}$  aqueous solution. Electrodeposition of cobalt hexacyanoferrate (CoHCFe) onto cobalt filled CNTs thin films was done by the reaction between the cobalt species and  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  aqueous solution. The effect of pH on the thin films modification was evaluated, and acidic media has proved necessary. Stability of the nanocomposites was determined from cyclic voltammetry at supporting electrolyte, showing direct relation between morphology and the pH of the synthesis. All obtained CNT/PBA nanocomposites were characterized by Raman and UV-Vis spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy and cyclic voltammetry. Both nanocomposites were applied as hydrogen peroxide sensors through chronoamperometric detections, showing impressive analytical parameters such as detection limit of  $1.27 \text{ nmol L}^{-1}$  for CNT/FeHCRu. Electrochromic properties of CNT/FeHRu were also evaluated, and exhibited high efficiency parameters.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Alótropos de carbono originados de uma folha de grafeno: (a) fulereno, (b) nanotubos de carbono, (c) grafite. <sup>[4]</sup> .....	1
Figura 2: Esquema de NTCs de camada única (a) e camadas múltiplas (b). .....	2
Figura 3: Esquema do método de arco elétrico para produção de nanotubos de carbono. <sup>[18]</sup> .....	4
Figura 4: Esquema do aparato de síntese de NTCs pelo método de ablação a laser. <sup>[20]</sup> .....	4
Figura 5: Esquema do sistema de síntese de NTCs pelo método CVD. ....	5
Figura 6: Esquema da dependência das características dos nanotubos de carbono de acordo com os parâmetros de síntese. <sup>[27]</sup> .....	6
Figura 7: Mecanismo geral de crescimento de nanotubos de carbono. ....	7
Figura 8: Esquema do sistema de síntese pelo método CVD com um forno de duas regiões. ....	10
Figura 9: Imagens de MET de nanotubos de carbono preenchidos com espécies de ferro a partir da pirólise do ferroceno pelo método CVD. <sup>[40]</sup> .....	12
Figura 10: Síntese de SWCNT alinhados sobre um substrato de ouro pela sua modificação com grupamentos tiol (adaptado). <sup>[83]</sup> .....	14
Figura 11: Representação estrutural de hexacianometalatos com diferentes relações M/M'. <sup>[104]</sup> .....	17
Figura 12: Eletrodos de ITO modificados com azul da Prússia nos diferentes estados de oxidação. Da esquerda para a direita: sal de Everitt, azul da Prússia, verde de Berlim e amarelo da Prússia. <sup>[108]</sup> .....	18
Figura 13: a) Representação da cela unitária do CoHCFé e da alteração de estado de spin do cobalto com a transferência eletrônica gerada pela incidência de luz. b) Curva FC de magnetização do CoHCFé, sob iluminação visível ( $h\nu_1$ ) e infravermelho ( $h\nu_2$ ). <sup>[132]</sup> .....	21
Figura 14: Esquema das relações e posição da banda $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ no infravermelho dos diferentes compostos no sistema CoHCFé. <sup>[128]</sup> .....	22
Figura 15: Representação da preparação de um filme NTC/AP através da mistura mecânica dos dois materiais. <sup>[174]</sup> .....	26

Figura 16: Modelo de formação do AP através de reação eletroquímica heterogênea entre as espécies de ferro encapsuladas nos NTCs e íons ferricianeto em solução. <sup>[16]</sup>	27
Figura 17: Esquema do processo de síntese de filme interfacial por um sistema bifásico. <sup>[13]</sup>	27
Figura 18: Esquema do aparato de síntese de NTCs pelo método CVD a partir do cobaltoceno. Em vermelho, os parâmetros de síntese variados.	30
Figura 19: Divisão das regiões do tubo de síntese CVD.	31
Figura 20: Fluxograma simplificado do trabalho desenvolvido.	37
Figura 21: Difrátogramas de raios X das amostras das sínteses NCo900120' (a), NCo1000 (b), NCo800 (c), NCo700 (d), NCo700ss (e), NCo700ss- (f), NCo900ss (g), NCo900ss5' (h), NCo900ss2' (i), NCo900ssAl (j) e difratogramas da região F2 de todas as sínteses (k).	39
Figura 22: Espectros Raman das amostras das sínteses NCo900120' (a), NCo1000(b), NCo800 (c), NCo700 (d), NCo700ss (e), NCo700ss- (f), NCo900ss (g), NCo900ss5' (h), NCo900ss2' (i), NCo900ssAl (j). Espectros da região F2 de todas as sínteses, com um aumento na faixa de 1100 a 1850 cm <sup>-1</sup> (k).	41
Figura 23: Curvas termogravimétricas das amostras obtidas nas sínteses NCo900120' (a), NCo1000(b), NCo800 (c), NCo700 (d), NCo700ss (e), NCo700ss- (f), NCo900ss (g), NCo900ss5' (h), NCo900ss2' (i), NCo900ssAl (j). Curvas das amostras da região F2 de todas as sínteses (k).	44
Figura 24: Imagens de MEV da síntese NCo900120' nas regiões F1 (a) e RM (b)...	52
Figura 25: Imagens de MEV da síntese NCo700ss- nas regiões F1 (a), F2 (b, aproximação no detalhe), RM (c) e F2b (d).....	53
Figura 26: Imagens de MEV da síntese NCo1000 nas regiões F2 (a,b), RM (c,d) e SA, com detector de elétron secundário (e) e retroespalhado (f).....	54
Figura 27: Imagens de MEV da síntese NCo800 nas regiões F1 (a), F2 (c,d), RM (e,f) e F2b (b).....	55
Figura 28: Imagens de MEV da síntese NCo700 nas regiões F1 (a), F2 (b), RM (e,f) e F2b (c-d).....	56
Figura 29: Imagens de MEV da síntese NCo700ss nas regiões F2 (a,b), RM (c,d), F2b (e) e SA (f). Nos detalhes, aproximação das imagens. ....	57

Figura 30: Imagens de MEV da síntese NCo900ss nas regiões F1 (a, aproximação no detalhe), RM (b), F2 (c,d), F2b (e) e SA (f).....	58
Figura 31: Imagens de MEV da região F2 da síntese NCo900ss, tiradas diretamente do substrato. No detalhe em verde, imagem de elétron retroespalhado. ....	59
Figura 32: Evidências de preenchimento e presença de espécies de cobalto na amostra de NTC-Co. (a) Imagem de MEV dos NTCs com detector de elétron secundário (esquerda) e retroespalhado (direita). (b) Espectro de EDS. (c) Imagem de MET. (d) Fotografia do sólido de NTC-Co antes (esquerda) e depois (direita) da aproximação de um ímã. ....	61
Figura 33: Imagens de MEV da síntese NCo900ss2' nas regiões F2 (elétron secundário a,c,d, retroespalhado b) e RM (e,f). ....	62
Figura 34: Imagens de MEV da síntese NCo900ss5' nas regiões F2 (a-d) e RM (e,f). ....	63
Figura 35: Imagens de MEV da síntese NCo900ssAl nas regiões F2 (a-d) e RM (e,f). ....	64
Figura 36: Sequência de imagens de MEV demonstrando uma das propostas de formação dos NTCs com a evolução do tempo de síntese. Imagens a-c observadas com 2 minutos (NCo900ss2'), c-e com 5 minutos (NCo900ss5') e f-g com 30 minutos (NCo900ss). Detalhe em (a) refere-se a imagem de retroespalhado da mesma região. ....	65
Figura 37: Representação do mecanismo de crescimento de NTCs alinhados e recobertos. <sup>[198]</sup> .....	67
Figura 38: Imagens de MEV das sínteses NCo900ss com 2, 5 e 30 minutos de síntese. A sequência de (a) até (d) demonstra a das propostas de crescimento coletivo dos NTCs. ....	68
Figura 39: Esquema dos sistemas empregados no estudo de dispersão de NTCs ..	71
Figura 40: Imagens de MEV dos filmes obtidos a partir das dispersões obtidas com NTC-Co em clorofórmio (a), DMF (b), diclorometano (c), e tolueno (d); obtidas com NTC-CoTFA em tolueno (e) e clorofórmio (f). ....	72
Figura 41: Imagens de MEV do sólido NTC-CoH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> após tratamento (a,b). Imagens dos filmes obtidos a partir das dispersões obtidas com o NTC-CoH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em clorofórmio (c), DMF (d) e água (e).....	73

Figura 42: Imagens de MEV do sólido NTC-CoH <sup>+</sup> após tratamento (a,b). Imagens dos filmes obtidos a partir das dispersões obtidas com o NTC-CoH <sup>+</sup> em clorofórmio (c), água (d,e) e tolueno (e).....	74
Figura 43: Imagens de MEV do sólido NTC-Co280 após tratamento (a-c). Imagens dos filmes obtidos a partir das dispersões obtidas com o NTC-Co280 em clorofórmio (d-f). .....	75
Figura 44: Voltametrias de filmes N30 modificados em diferentes pHs e relação de corrente de pico catódico (em 0,18 V) dos filmes N30Ru4 e N30Ru2. Velocidade de varredura: 50 mVs <sup>-1</sup> . .....	78
Figura 45: Voltametria cíclica de um filme de NTC comercial (a) e eletrodo de ITO (c) em solução aquosa de K <sub>4</sub> [Ru(CN) <sub>6</sub> ] 1 mmol L <sup>-1</sup> e KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH = 2,00, 50 mVs <sup>-1</sup> . (b) Imagem de MET do NTC comercial, mostrando ausência de espécies metálicas. ....	79
Figura 46: Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição de PR em pH = 4,00 dos filmes (a) N05Ru4, (b) N10Ru4, (c) N20Ru4, (d) N30Ru4. Intensidade da corrente do pico catódico em 0,18 V ao longo dos ciclos para os 4 filmes (e).....	79
Figura 47: Fotografia dos filmes antes da modificação, N05 (a), N10 (b), N20 (c), N30 (d), e depois de eletrodepositar o PR, N05Ru4 (e), N10Ru4 (f), N20Ru4 (g) e N30Ru4 (h).....	80
Figura 48: Voltametria em eletrólito KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH = 7,00, 50 mVs <sup>-1</sup> dos filmes (a) N30, (b) e (c) N30Ru4 em diferentes janelas de varredura. ....	81
Figura 49: Estudo de estabilidade por voltametria cíclica em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> a 50 mV s <sup>-1</sup> dos filmes N30Ru4 (a), N30Ru2 (b), PR sobre ITO (c). Cada figura apresenta 50 ciclos voltamétricos.Variação da corrente de pico anódico ao longo dos ciclos para os três filmes (d).....	82
Figura 50: Imagens de MEV dos filmes N30 (a), N30Ru7 (b), N30Ru4 (c) e N30Ru2 (d).....	83
Figura 51: (a) Voltamogramas cíclicos em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH = 7, em diferentes velocidades de varredura para o filme N30Ru4. (b) Relação da intensidade de corrente dos picos com a raiz quadrada da velocidade de varredura. ....	85
Figura 52: Voltamogramas cíclicos (50 ciclos) de N30Ru4 em(a) KCl, (b) NaCl e (c) LiCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Velocidade de varredura: 50 mV s <sup>-1</sup> . ....	86
Figura 53: Espectros UV-Vis dos filmes modificados com PR. ....	87



Figura 54: Difractogramas de raios X do filme antes e após a modificação.....	87
Figura 55: Espectros Raman de filmes antes da modificação, modificado em diferentes pHs e do PR puro.....	88
Figura 56: Espectroeletrólítica Raman do filme N20Ru4 em KCl 0,05 mol L <sup>-1</sup> .....	89
Figura 57: 100 ciclos voltamétricos dos filmes NCo em [K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]] 0,1 mmol L <sup>-1</sup> e KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> nos pHs = 2,00 (a), 4,00 (b) e 7,00 (c) e um filme de NTC comercial (d). Velocidade de varredura: 50 mV s <sup>-1</sup> .....	90
Figura 58: Voltamogramas cíclicos (3º ciclo) dos filmes NCoFe2 (a), NCoFe4 (b), NCoFe7 (c) e NCo (d) em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Velocidade de varredura: 50 mVs <sup>-1</sup> .....	93
Figura 59: Voltametrias cíclicas de filmes NCoFe2 (a), NCoFe4 (b) e CoHCFE sobre ITO (c) em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> a 50 mVs <sup>-1</sup> . Variação da corrente de pico anódico ao longo dos ciclos para os três filmes (d).....	94
Figura 60: Voltametrias cíclicas dos filmes NCoFe2 (a,c) e NCoFe4 (b,d) em NaCl (a,b) e LiCl (c,d) 0,1 mol L <sup>-1</sup> . Velocidade de varredura: 50 mVs <sup>-1</sup> .....	95
Figura 61: Imagens de MEV dos filmes NCoFe4 (a,b,e) e NCoFe2 (c,d). Espectro de EDS (f) do filme NCoFe4 sobre o CoHCFE (1) e sobre o substrato (2).....	96
Figura 62: Difractogramas de raios X dos filmes NCo (preto), NCoFe4 (azul) e NCoFe2 (vermelho). ....	97
Figura 63: Espectros Raman dos filmes NCo (preto), NCoFe4 (azul) e NCoFe2 (vermelho). ....	99
Figura 64: Espectroeletrólítica UV-Vis dos filmes NCoFe4 (a) e NCoFe2 (b) em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> com potenciais variando de 0,0 a 1,0V.....	100
Figura 65: Esquema da ação catalítica de AAP na redução do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . <sup>[223]</sup> .....	101
Figura 66: Voltametrias cíclicas na ausência (preto) e presença (vermelho) de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5x10 <sup>-7</sup> mol L <sup>-1</sup> dos filmes N30Ru4 (a) e NCoFe2 (b), em tampão fosfato, pH 7,00. Cronoamperogramas de determinação de peróxido de hidrogênio para os nanocompósitos NTC/PR (c) e NTC/CoHCFE (d). Curva analítica obtida para o filme N30Ru4 (e) e NCoFe2 (f).....	102
Figura 67: Espectros UV-Vis obtidos sob diferentes potenciais em KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> para os filmes N05Ru4 (a), N10Ru4 (b), N20Ru4 (c), N30Ru4 (d) e PR (e). Potenciais de 0,0 V (preto), 0,1 V (vermelho), 0,2 V (verde), 0,3 V (roxo), 0,5 V (azul), 0,6 V (rosa). ....	106

Figura 68: Variação de transmitância em 550 nm para os filmes N05Ru4 (a), N10Ru4 (b), N20Ru4 (c), N30Ru4 (d) e PR sobre ITO (e) sob potencial de 0,0 e 0,4 V (vs. Ag/AgCl).....	107
Figura 69: Estabilidade da transmitância em 550 nm para os filmes N05Ru4 (a), N10Ru4 (b), N20Ru4 (c), N30Ru4 (d) e PR sobre ITO (e) sob potencial de 0,0 (quadrado preto) e 0,4 V (círculo vermelho), vs. Ag/AgCl).....	108
Figura 70: Resposta de corrente pelo tempo com a variação de potencial de 0,0 para 0,4 V dos filmes N05Ru4 (a), N10Ru4 (b), N20Ru4 (c), N30Ru4 (d) e PR sobre ITO (e).....	110
Figura 71: Transmitância em 550 nm ao longo de 120 minutos, após estímulo de 0,0 V (preto) e 0,4 V (vermelho) por 100 s, dos filmes N05Ru4 (a), N10Ru4 (b), N20Ru4 (c), N30Ru4 (d) e PR sobre ITO (e). ....	112

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Sínteses e seus respectivos parâmetros, realizadas a partir da pirólise do cobaltoceno.....	31
Tabela 2: Dados de perda de massa obtidos através das curvas termogravimétricas. ....	45
Tabela 3: Classificação das amostras das diferentes sínteses com base em seus constituintes. ....	51
Tabela 4: concentração superficial ( $\Gamma$ ) e espessura (l) de PR formado nos filmes modificados. ....	81
Tabela 5: Relação de raios hidratados de cátions alcalinos e parâmetro de cela do AP e PR. <sup>[118, 214]</sup> .....	86
Tabela 6: Parâmetros analíticos de determinação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para diferentes eletrodos ....	104
Tabela 7: Parâmetros eletrocrômicos obtidos para os filmes NTC/PR e o branco de PR e dados da literatura.....	109

## LISTA DE ABREVIações

AAP	Análogo de azul da Prússia
AP	Azul da Prússia
cfc	Cúbico de face centrada
CoHCF <sub>e</sub>	Hexacianoferrato de cobalto
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i>
DRX	Difratometria de raios X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FeHCRu	Hexacianorutenato de ferro
HCM	Hexacianometalatos
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NTCs	Nanotubos de carbono
PR	Púrpura de Rutênio

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. NANOTUBOS DE CARBONO .....	1
1.2. SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO .....	3
1.2.1. Arco elétrico.....	3
1.2.2. Ablação a laser .....	4
1.2.3. Decomposição catalítica de hidrocarbonetos .....	5
1.2.3.1. Catalisadores na síntese de nanotubos de carbono .....	8
1.2.3.2. Organometálicos como catalisadores de nanotubos de carbono.....	9
1.3. ELETRODOS BASEADOS EM NANOTUBOS DE CARBONO E SEUS NANOCOMPÓSITOS .....	12
1.4. AZUL DA PRÚSSIA E ANÁLOGOS .....	17
1.4.1. Hexacianoferrato de cobalto .....	20
1.4.2. Hexacianorutenato de ferro .....	22
1.4.3. Aplicações do azul da Prússia e seus análogos .....	23
1.5. NANOCOMPÓSITOS ENTRE NANOTUBOS DE CARBONO E AZUL DA PRÚSSIA.....	24
2. OBJETIVOS .....	28
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
3.1. REAGENTES .....	29
3.2. SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DO FERROCENO	29
3.3. SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DO COBALTOCENO .....	29
3.4. TRATAMENTO E DISPERSÃO DE NTC-Fe.....	32
3.5. TRATAMENTO E DISPERSÃO DE NTC-Co .....	32
3.5.1. Tratamento térmico.....	32

3.5.2.	Tratamento ácido ( $H_2SO_4/HNO_3$ ).....	32
3.5.3.	Tratamento ácido (TFA).....	33
3.5.4.	Tratamento com $H_2O_2$ .....	33
3.6.	PREPARO DE FILMES DE NANOTUBOS DE CARBONO .....	33
3.7.	FORMAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DO TIPO NTC/FeHCRu .....	34
3.8.	FORMAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DO TIPO NTC/CoHCFe .....	34
3.9.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	34
3.10.	ESPECTROELETROQUÍMICA RAMAN.....	35
3.11.	ESPECTROELETROQUÍMICA UV-vis .....	35
3.12.	DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO .....	36
3.13.	ESTUDOS ELETROCRÔMICOS.....	36
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	38
4.1.	SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DO COBALTOCENO .....	38
4.1.1.	Difratometria de raios X .....	38
4.1.2.	Espectroscopia Raman.....	40
4.1.3.	Análise termogravimétrica .....	43
4.1.4.	Microscopia eletrônica de varredura.....	48
4.1.5.	Estudo do mecanismo de crescimento dos nanotubos de carbono obtidos pela pirólise do cobaltoceno.....	59
4.2.	TESTES DE DISPERSÃO DOS NTC-Co.....	69
4.3.	SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS NTC/AAP .....	76
4.3.1.	Síntese do nanocompósito NTC/FeHCRu .....	76
4.3.2.	Síntese do nanocompósito NTC/CoHCFe .....	89
4.4.	APLICAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS NTC/AAP COMO SENSORES DE $H_2O_2$ .....	101
4.5.	APLICAÇÃO DO COMPÓSITO NTC/PR COMO MATERIAL ELETROCRÔMICO .....	105

5. CONCLUSÕES .....	113
6. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	114
ANEXO I.....	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	117

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. NANOTUBOS DE CARBONO

O carbono elementar pode adotar diversas formas alotrópicas, sendo as mais conhecidas o grafite e o diamante. As características e propriedades de ambos, porém, são bastante distintas, sendo o primeiro considerado um excelente condutor e o segundo, um isolante.<sup>[1]</sup>

A descoberta de uma nova forma alotrópica de carbono em 1985, denominada fulereno, impulsionou as pesquisas envolvendo estes materiais. Essa nova forma é constituída por moléculas contendo 60 átomos de carbono ( $C_{60}$ ), em arranjos de hexágonos e pentágonos, dando-lhe um formato de bola de futebol (por isso é também chamado de buckyball), como observado na Figura 1a.<sup>[2]</sup>

A tentativa de se propor novos métodos de síntese, bem como realizar estudos de propriedades e funcionalização, acabou levando à descoberta de inúmeras outras formas alotrópicas do carbono, sendo uma delas o nanotubo de carbono (NTC).<sup>[3]</sup>

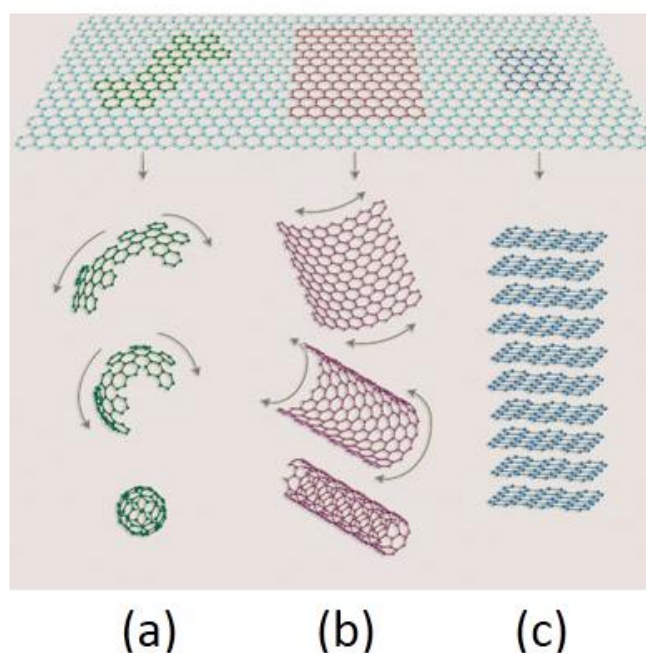


Figura 1: Alótropos de carbono originados de uma folha de grafeno: (a) fulereno, (b) nanotubos de carbono, (c) grafite.<sup>[4]</sup>

Os nanotubos de carbono foram descobertos em 1991 por Iijima, como subproduto da síntese de fulerenos.<sup>[3]</sup> Sua estrutura é formada por uma folha de



grafeno enrolada, com diâmetro de dimensões nanométricas e comprimento podendo chegar até centímetros, conferindo-lhe alta razão de aspecto. O arranjo de uma folha de grafeno consiste de uma distribuição bidimensional de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , ligados em hexágonos; o empilhamento dessas folhas resulta na estrutura do grafite (Figura 1).<sup>[3]</sup>

Existem dois principais tipos de NTCs, os de camada única (SWCNT – *single-walled carbon nanotubes*), que consistem em uma única folha de grafeno enrolada, e os de camadas múltiplas (MWCNT - *multi-walled carbon nanotubes*), com várias camadas de grafeno enroladas concêntricamente, como pode ser observado na Figura 2.<sup>[5]</sup> No caso dos MWCNTs, suas propriedades são diretamente influenciadas pelo diâmetro interno do tubo e número de folhas concêntricamente enroladas, enquanto que os SWCNTs têm propriedades dependentes do diâmetro, ângulo e direção de enrolamento da folha de grafeno, podendo apresentar comportamento metálico ou semicondutor.<sup>[6, 7]</sup>

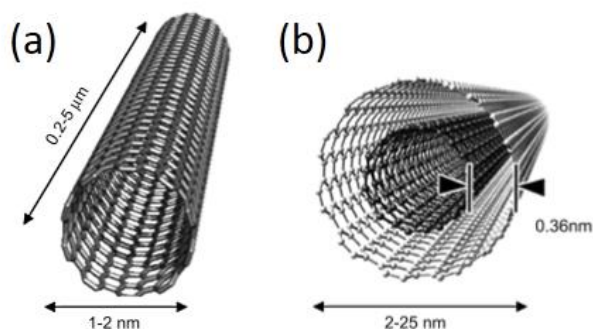


Figura 2: Esquema de NTCs de camada única (a) e camadas múltiplas (b).<sup>[5]</sup>

Apesar das propriedades dos nanotubos de carbono dependerem de algumas de suas características, provenientes principalmente do método de síntese utilizado, de forma geral eles apresentam alta condutividade térmica e elétrica, altíssima resistência mecânica, além de flexibilidade e alta estabilidade térmica.<sup>[8]</sup> Além disso, as paredes dos NTCs são facilmente funcionalizáveis, alterando suas propriedades e permitindo que diferentes materiais possam ser ancorados em sua estrutura, abrindo um amplo leque de novos materiais com propriedades distintas.<sup>[9]</sup> Devido a essas características, NTCs vêm sendo utilizados numa série de aplicações, desde catalisadores, filmes condutores, sensores, eletrodos, armazenagem de gases, dispositivos eletrônicos, entre outros.<sup>[10, 11]</sup> Seu principal emprego, porém, não se dá de forma isolada, mas sim na forma de nanocompósitos com os mais diferentes

materiais, unindo suas propriedades à nanopartículas metálicas<sup>[12]</sup>, polímeros condutores e não condutores<sup>[13, 14]</sup>, biomoléculas<sup>[15]</sup>, espécies inorgânicas<sup>[16]</sup>, dentre uma infinidade de outros materiais.

## 1.2. SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO

Existem diferentes métodos de síntese de nanotubos de carbono, sendo o arco elétrico, ablação a laser e a decomposição catalítica de hidrocarbonetos (CVD – *chemical vapour deposition*) os métodos mais utilizados.<sup>[17]</sup>

### 1.2.1. Arco elétrico

O método do arco elétrico foi utilizado por Iijima na síntese dos primeiros NTCs, sendo esta uma técnica bastante utilizada também na síntese de fulerenos.<sup>[3]</sup> O método consiste na aplicação de uma alta corrente entre eletrodos de grafite posicionados próximos um do outro (~1 mm) em meio de um gás inerte, geralmente Hélio. Através da passagem da corrente, um plasma é formado entre os eletrodos, atingindo temperaturas de 3000 a 4000 °C. O grafite do ânodo é então sublimado e depositado no cátodo e paredes da câmara (Figura 3). Para a formação de grandes quantidades de NTCs, é necessário alto controle de temperatura e uniformidade do plasma, que é mantido através da movimentação contínua do ânodo em direção ao cátodo, conservando a distância entre os eletrodos.<sup>[18]</sup>

Quando o grafite puro é utilizado, se produz majoritariamente NTCs do tipo multi-paredes, enquanto que NTCs do tipo parede única são formados quando o ânodo de grafite é combinado com catalisadores metálicos (ferro ou cobalto).<sup>[19]</sup>

Apesar de ser possível a produção significativa de NTCs pelo método de arco elétrico, através do controle rigoroso de pressão e temperatura, este método exige ainda eletrodos de grafite de alta pureza, para minimizar a formação de subprodutos, elevando ainda mais o custo de produção. Mesmo com todo este controle, a técnica também é caracterizada por produzir uma série de subprodutos, como coque, fulerenos e carbono amorfo, juntamente com os NTCs, exigindo tratamentos específicos para a remoção das espécies.<sup>[20]</sup>

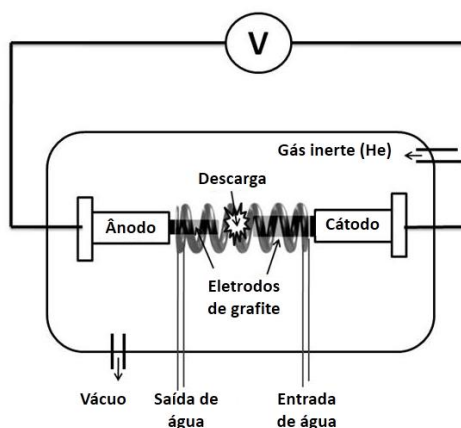


Figura 3: Esquema do método de arco elétrico para produção de nanotubos de carbono.<sup>[18]</sup>

### 1.2.2. Ablação a laser

A técnica de ablação (ou vaporização) a laser se dá pela vaporização de um bastão de grafite através da incidência de um laser de alta potência, em um forno sob atmosfera de argônio. Para isso, o grafite é inserido em um tubo de quartzo, preenchido com gás inerte, cuja temperatura é elevada a aproximadamente 1200 °C. O laser de alta potência, geralmente Nd:YAG, é focado sobre o grafite, vaporizando-o. O gás de arraste carrega as espécies de carbono geradas, que são então depositadas em um coletor resfriado por água (Figura 4). Da mesma forma que na técnica de arco elétrico, a produção de SWCNTs exige a presença de catalisadores metálicos junto do grafite.<sup>[21, 22]</sup>

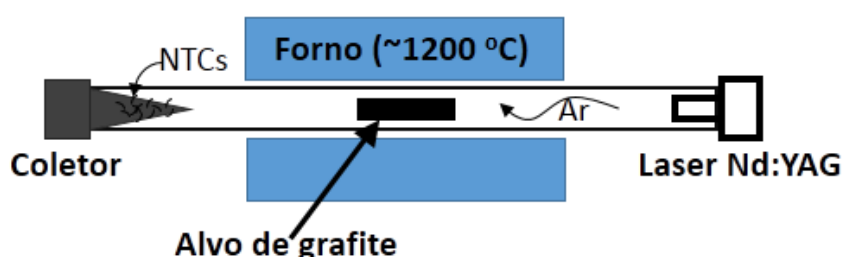


Figura 4: Esquema do aparato de síntese de NTCs pelo método de ablação a laser.<sup>[20]</sup>

Esse método de síntese permite a produção em grande quantidade (na ordem de gramas) de NTCs com alta qualidade estrutural. Os NTCs obtidos possuem geralmente maior pureza que os obtidos por arco elétrico (mais de 90% de pureza), apresentando baixo teor de carbono amorfo. Apesar disso, o aparato experimental da técnica é bastante sofisticado e caro, não sendo economicamente viável para produção comercial de NTCs.<sup>[20]</sup>

### 1.2.3. Decomposição catalítica de hidrocarbonetos

Em comparação aos outros métodos de síntese de NTCs, a técnica de CVD permite um controle mais fino das características e propriedades dos NTCs formados, tais como diâmetro interno, espessura, pureza e tipo (SWCNT ou MWCNT), além de utilizar condições mais brandas de síntese, com pressão geralmente ambiente e temperaturas abaixo dos 1000 °C. Esses fatores, além do baixo custo instrumental e possibilidade de produção em larga escala, fazem com que o método CVD seja o mais amplamente empregado hoje em dia.<sup>[17]</sup>

A síntese a partir da decomposição catalítica de hidrocarbonetos ocorre através da pirólise de uma fonte de carbono, geralmente um hidrocarboneto como benzeno, etileno, metano, entre outros, em uma atmosfera inerte, na presença de um catalisador metálico. O precursor é carregado para dentro de um tubo de quartzo pelo gás de arraste, sendo decomposto pela elevação da temperatura do forno (reator CVD). As espécies formadas pela decomposição entram em contato com o catalisador metálico (como Co, Ni, Fe e Pt), que age como nucleante no processo de crescimento dos NTCs.<sup>[23, 24]</sup> O esquema do aparato experimental do método CVD é mostrado na Figura 5.

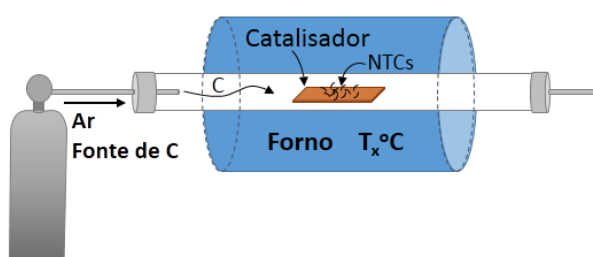


Figura 5: Esquema do sistema de síntese de NTCs pelo método CVD.

As características dos NTCs obtidos pelo método CVD são extremamente sensíveis a vários parâmetros de síntese, apesar destes parâmetros serem todos controláveis. Desse modo, a alteração do precursor de carbono, catalisador, fluxo do gás de arraste, temperatura, entre outros, interfere em características como forma, diâmetro médio e número de paredes, além das suas propriedades elétricas e magnéticas, principalmente nos casos em que se têm resquícios dos precursores metálicos. O efeitos desses parâmetros também não apresentam uma correlação entre si, ou qualquer correlação linear com as características dos NTCs (por exemplo, sucessivos aumentos de temperatura não levam a sucessivos aumentos do diâmetro

do tubo). Desse modo, é bastante difícil relacionar sínteses diferentes que apresentem qualquer tipo de variação nos seus parâmetros. A Figura 6 representa esse comportamento da síntese CVD.<sup>[25, 26]</sup>

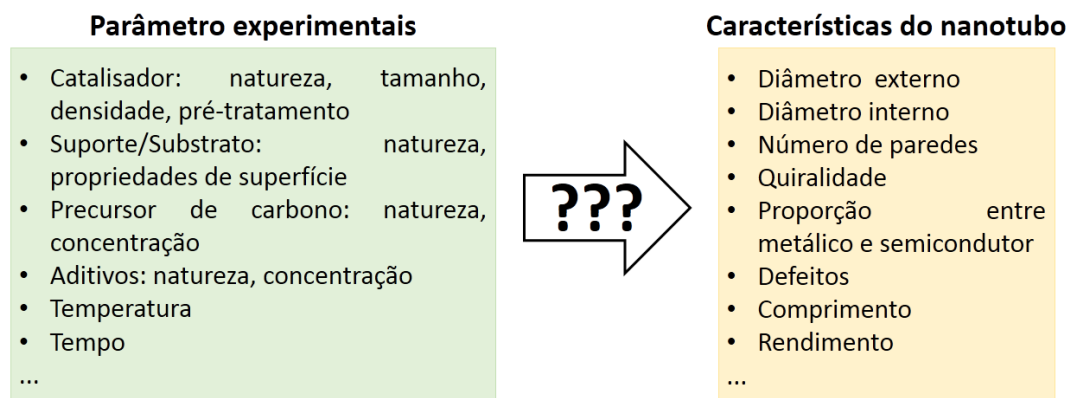


Figura 6: Esquema da dependência das características dos nanotubos de carbono de acordo com os parâmetros de síntese.<sup>[27]</sup>

Existem diversas propostas de mecanismos de formação e crescimento de NTCs, porém nenhuma delas consegue explicar na totalidade os diferentes tipos e formas de NTCs obtidos, explicando apenas parcialmente alguns pontos ou características específicas de algumas rotas. Devido à grande dependência das características dos NTCs com os mais variados parâmetros de síntese, torna-se difícil atribuir um mecanismo universal para o crescimento de NTCs. De modo geral, porém, pode-se determinar algumas etapas genéricas pelas quais o processo CVD ocorre, sendo elas:<sup>[28, 29]</sup>

- i) evaporação e transporte dos reagentes (precursores) pelo fluxo de gás, para dentro do forno;
- ii) reação dos precursores na fase gasosa e formação de intermediários;
- iii) transporte dos reagentes para a superfície do substrato;
- iv) adsorção dos reagentes na superfície do substrato;
- v) difusão, nucleação e reações de superfície;
- vi) dessorção e transporte de massa de fragmentos de decomposição para fora do forno.

A chave para o mecanismo de crescimento dos NTCs reside principalmente nos itens iv e v, onde a interação com o catalisador, decomposição da fonte de carbono e início do crescimento dos NTCs tem início. A partir do momento em que a fonte de carbono é transportada para a superfície do substrato (catalisador), tem-se

início a quebra catalítica do hidrocarboneto em carbono e  $H_2$ . O carbono formado se dissolve e difunde pelo catalisador. Conforme mais hidrocarbonetos chegam à superfície, mais carbono é dissolvido no metal, até que este se encontre supersaturado de carbono. Nesse ponto, ocorre a precipitação do carbono, dando início ao crescimento dos NTCs.<sup>[27]</sup> Nesse momento, a interação entre o catalisador e o substrato de síntese é fundamental, pois dependendo da afinidade, o crescimento dos NTCs se dá de maneira distinta. Quando a afinidade entre o catalisador e o substrato é baixa, o carbono precipita para baixo do catalisador, empurrando-o para cima; esse mecanismo é conhecido como “*tip-growth*”, uma vez que a partícula metálica permanece na ponta do nanotubo. Quando a afinidade entre o catalisador e o substrato é alta, o carbono precipita na superfície do metal, crescendo a partir da base metálica; esse mecanismo é chamado “*base-growth*” (Figura 7).

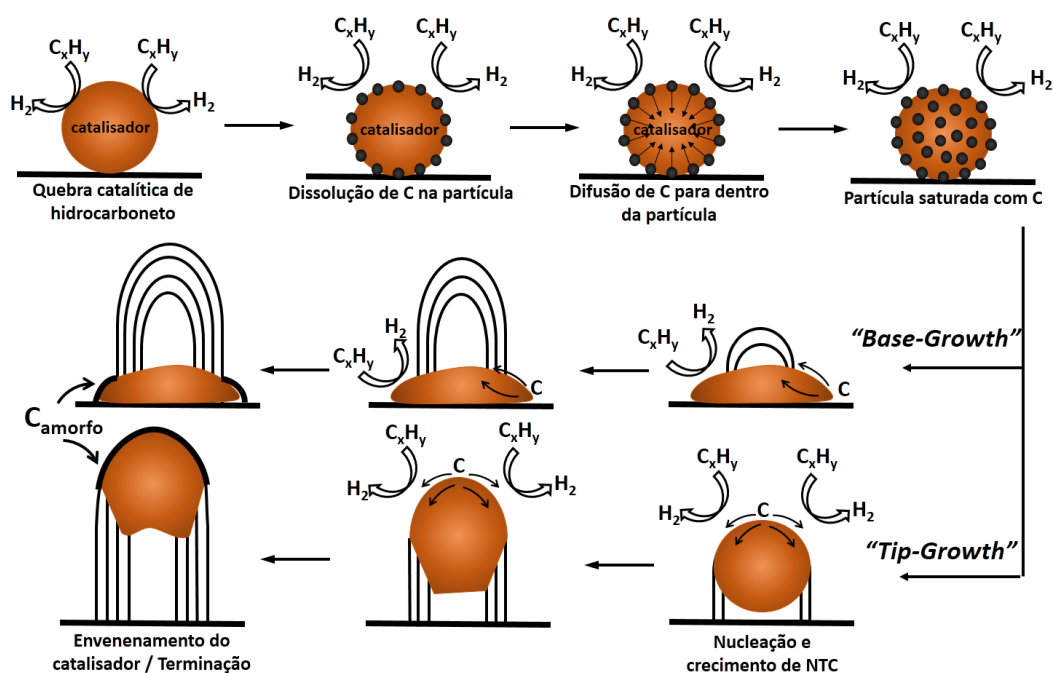


Figura 7: Mecanismo geral de crescimento de nanotubos de carbono.

Em qualquer um dos mecanismos, o crescimento dos NTCs é contínuo enquanto se tenha superfície de catalisador disponível para a quebra dos hidrocarbonetos e geração de carbono. Em determinado ponto da síntese, toda a partícula metálica pode estar recoberta por NTCs, ou a quantidade de hidrocarboneto pode superar a área de metal disponível. Nesse caso, ocorre a etapa denominada terminação, onde o crescimento dos NTCs cessa (Figura 7). Nesse ponto, pode acontecer a deposição de outras formas de carbono, geralmente carbono amorfo,

levando ao recobrimento dos tubos, formação de capas ou outras partículas carbonáceas misturadas aos NTCs.<sup>[23, 27, 30]</sup>

#### 1.2.3.1. *Catalisadores na síntese de nanotubos de carbono*

Os catalisadores empregados na síntese de nanotubos de carbono permitem a decomposição dos hidrocarbonetos em temperaturas mais baixas do que a temperatura normal de decomposição destes materiais. A catálise ocorre com o contato entre o hidrocarboneto e a partícula metálica, desse modo, a forma como o carbono interage com o metal é uma questão fundamental na síntese dos NTCs, além da interação entre o metal e o substrato. Assim sendo, os catalisadores empregados devem apresentar algumas características, como alta solubilidade e alta taxa de difusão do carbono no metal em altas temperaturas, permitindo uma maior concentração de carbono no estado supersaturado do metal, favorecendo a formação dos NTCs. Essas características estão diretamente relacionadas com o estado físico do metal durante o processo de síntese. O ponto de fusão do metal pode diminuir até algumas centenas de graus quando na presença de altas concentrações de carbono, assim como sua pressão de vapor é alterada quando as partículas encontram-se em tamanhos nanométricos.<sup>[27, 31, 32]</sup>

A capacidade de um metal formar carbeto metálicos, bem como a solubilidade de carbono em metais, está associada com a quantidade de orbitais d disponíveis, onde a afinidade entre o carbono e o metal aumenta com o número de orbitais d vazios. Metais com orbitais d preenchidos, como Zn e Cu, não possuem afinidade pelo carbono. Por outro lado, metais com vários orbitais d livres, como Ti e Mo, podem formar ligações com o carbono bastante fortes e estáveis. Os metais numa situação intermediária, como Ni, Co e Fe, com orbitais d semi-preenchidos, formam ligações com o carbono, porém menos estáveis. Desse modo, a solubilidade do C nos metais de transição diminui ao longo do período, chegando a menos de 0,01% para o Cu, a 700 °C. A solubilidade também é aumentada, com o aumento da temperatura.<sup>[33-35]</sup>

O carbono de organização gráfica, como os NTCs, é formado apenas quando a concentração de carbono no metal excede seu limite de solubilidade, ocorrendo a precipitação dessas formas gráficas. No caso de metais que formam carbeto estáveis, como Mn ou Ti, a concentração de carbono deve exceder ainda a quantidade máxima de carbeto suportado. Dessa maneira, o crescimento de NTCs ocorre

preferencialmente em situações intermediárias, onde a solubilidade de carbono é relativamente alta, porém os carbetos formados não são estáveis o suficiente para competirem com a formação dos NTCs. O que se observa é que Fe, Co e Ni, ou misturas destes metais, são os catalisadores mais eficientes no crescimento de NTCs.<sup>[27, 31]</sup>

Além da solubilidade, é necessária uma certa taxa de difusão das espécies de carbono pelo metal, para o crescimento dos NTCs. Essa difusão é facilitada não só com a menor afinidade do metal pelo carbono, mas também com o aumento da porosidade do metal. Assim sendo, a difusão dependerá da compactação e tipo de estrutura cristalina do metal, bem como de seu ponto de fusão, onde quanto menor o ponto de fusão, maior a taxa de difusão das espécies.<sup>[36]</sup>

Os catalisadores podem ser empregados de diferentes formas; uma delas consiste na utilização de um substrato contendo o catalisador suportado, que é adicionado ao forno (conforme Figura 5). Nesse caso, o tamanho das partículas do catalisador depositadas sobre o substrato tem influência direta no tamanho do diâmetro interno do tubo.<sup>[37]</sup> Outra forma de utilização do catalisador é aplicando-o *in situ* com a fonte de carbono. Neste caso, pode-se misturar a fonte de carbono ao catalisador e adicioná-los conjuntamente ao forno. Os NTCs são então formados pela deposição simultânea dos dois materiais sobre o substrato específico. Uma vez que um precursor de carbono e um catalisador são necessários para a produção de NTCs, uma estratégia alternativa de síntese é o emprego de organometálicos, que funcionam como uma fonte dupla de carbono e catalisador.<sup>[24, 25]</sup>

#### 1.2.3.2. *Organometálicos como catalisadores de nanotubos de carbono*

No emprego de organometálicos como fonte simultânea de carbono e catalisador para a síntese de NTCs, o sistema de síntese se dá de forma diferenciada. Nesse método, duas regiões com temperaturas distintas são utilizadas, onde o precursor organometálico é posicionado numa região 1, que é aquecida a temperatura suficiente para sublimação do material ( $\leq 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). O precursor sublimado é arrastado pelo fluxo de gás (Ar ou Ar+H<sub>2</sub>) até uma segunda região, com temperaturas elevadas ( $\approx 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), para sua decomposição e posterior deposição dos NTCs (Figura 8). Nesse caso, além do fluxo do gás de arraste e tipo de substrato, as taxas de aquecimento e



temperaturas das regiões 1 e 2 do forno influenciam diretamente nas características dos NTCs produzidos.<sup>[25, 38]</sup>

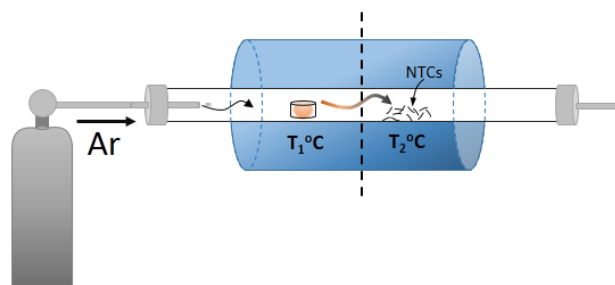


Figura 8: Esquema do sistema de síntese pelo método CVD com um forno de duas regiões.

Os organometálicos mais empregados nessa rota de síntese são o pentacarbonilferro  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  e os metallocenos, como ferroceno  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ , cobaltoceno  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  e níqueloceno  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ , apesar de que outros compostos, como ftalocianinas, também vêm sendo utilizados. Uma das características necessárias para o emprego de organometálicos na síntese de NTCs é uma alta razão entre o carbono e a espécie metálica. Em alguns casos, uma fonte adicional de carbono é inserida no meio de síntese, onde a maior proporção carbono:metal leva à formação de MWCNTs com maior número de paredes. Assim como qualquer síntese por CVD, o tamanho da partícula metálica influencia diretamente nas características do nanotubo obtido, uma vez que a solubilidade do carbono nas partículas metálicas é dependente de seu tamanho. Na rota utilizando organometálicos, partículas de aproximadamente 1 nm propiciam formação de SWCNTs, enquanto que tamanhos entre 5 a 30 nm levam à produção de MWCNTs. Quando partículas maiores que 50 nm são formadas, espécies metálicas recobertas por outros materiais grafíticos são produzidos. Na pirólise de organometálicos, o tamanho da partícula de catalisador é controlado pela taxa de aquecimento e temperatura da região de decomposição.<sup>[38, 39]</sup>

O emprego de metallocenos na síntese de NTCs muitas vezes pode levar à produção de NTCs preenchidos com espécies metálicas, na forma de nanofios metálicos ou partículas descontínuas presentes ao longo do interior dos tubos.<sup>[39, 40]</sup> Esta é uma característica particularmente interessante e vantajosa, uma vez que muitas vezes NTCs vazios obtidos por outras rotas, ou com o uso de outros precursores, são submetidos a diversos procedimentos experimentais para terem espécies encapsuladas em seu interior.<sup>[41-44]</sup>

Nanotubos de carbono preenchidos por espécies metálicas podem apresentar propriedades bastante interessantes para várias aplicações. O fio metálico encapsulado por NTCs, de alta estabilidade térmica e mecânica, já se apresenta como um fio condutor protegido de oxidação. Quando preenchidos com espécies ferromagnéticas, podem atuar como nano-imãs ou dispositivos de memória com alta capacidade de armazenamento.<sup>[45]</sup> Também já foi demonstrada a sua potencialidade como *cantilever* de microscopia de força magnética.<sup>[46]</sup> Uma vez que as paredes dos NTCs são facilmente funcionalizáveis, também é possível ancorar diversas espécies, com atividade catalítica por exemplo, tornando-se um catalisador heterogêneo facilmente removível com um imã.<sup>[47, 48]</sup> Na área médica, NTCs preenchidos com espécies magnéticas têm trazido perspectivas de aplicação na entrega de drogas e tratamentos em células-alvo, através do transporte guiado por magnetismo (*magnetic drug-targeting*).<sup>[49, 50]</sup> Os NTCs também podem atuar como nanoreatores, onde as espécies metálicas são utilizadas como reagentes ou catalisadores encapsulados.<sup>[51]</sup> Tem-se observado que determinadas reações acontecem com maior facilidade ou a uma velocidade muito maior no interior dos tubos, se comparadas com as mesmas partículas ancoradas no lado externo das paredes do tubo.<sup>[52-54]</sup> Chen e colaboradores demonstraram, por exemplo, que a redução de óxidos de ferro à ferro metálico acontece em temperaturas quase 200 °C mais baixos quando encapsulados, do que quando presentes na parte externa do tubo.<sup>[55, 56]</sup> Uma maior velocidade de catálise também foi demonstrada por Pan e colaboradores, onde nanopartículas de Rh encapsuladas no interior dos NTCs apresentaram atividade catalítica na produção de etanol várias vezes mais rápida do que quando ancoradas na parte externa.<sup>[57]</sup> A decomposição da amônia também ocorreu com menos da metade da velocidade quando partículas de  $\text{CoFe}_5$  recobriam os tubos, se comparado à partículas confinadas no interior dos NTCs.<sup>[58]</sup> O uso das espécies encapsuladas nos NTCs como reagentes também favorece reações próximas às paredes dos tubos. Na formação de nanocompósitos, esta é uma característica interessante uma vez que é observado que a presença de NTCs pode aumentar a estabilidade de diversos materiais, dessa forma, um contato mais efetivo entre o material e os NTCs pode levar a uma maior estabilidade.<sup>[59-62]</sup>

Dentre os organometálicos utilizados na síntese de NTCs, o mais amplamente empregado é o ferroceno, devido ao seu fácil manuseio e estabilidade ao ar. Apesar

disso, vários outros compostos organometálicos, bem como a mistura deles, têm demonstrado a capacidade de produzir nanotubos de carbono com características controladas, muitas vezes preenchidos com espécies metálicas, como o cobaltoceno.<sup>[63-65]</sup> O cobaltoceno possui reatividade bastante diferenciada do ferroceno, apesar de ambos serem muito utilizados na síntese de NTCs.<sup>[66]</sup> Dessa maneira, parâmetros de síntese semelhantes empregados na pirólise do cobaltoceno ou do ferroceno, levam a formação de produtos bastante distintos.<sup>[31, 67]</sup>

Em nosso grupo de pesquisa, foi desenvolvida uma rota sintética de NTCs pelo método CVD através da pirólise do ferroceno.<sup>[40, 68]</sup> Os NTCs obtidos por essa metodologia se mostraram do tipo multi-paredes, de tamanho homogêneo e parcialmente preenchidos com espécies de ferro (ferro metálico,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , entre outras) em seu interior (Figura 9). Como discutido, a presença dessas espécies de ferro retidas nas cavidades dos NTCs lhes confere propriedades interessantes para diversas aplicações, como se tem verificado no grupo.<sup>[14, 16, 45, 69, 70]</sup>

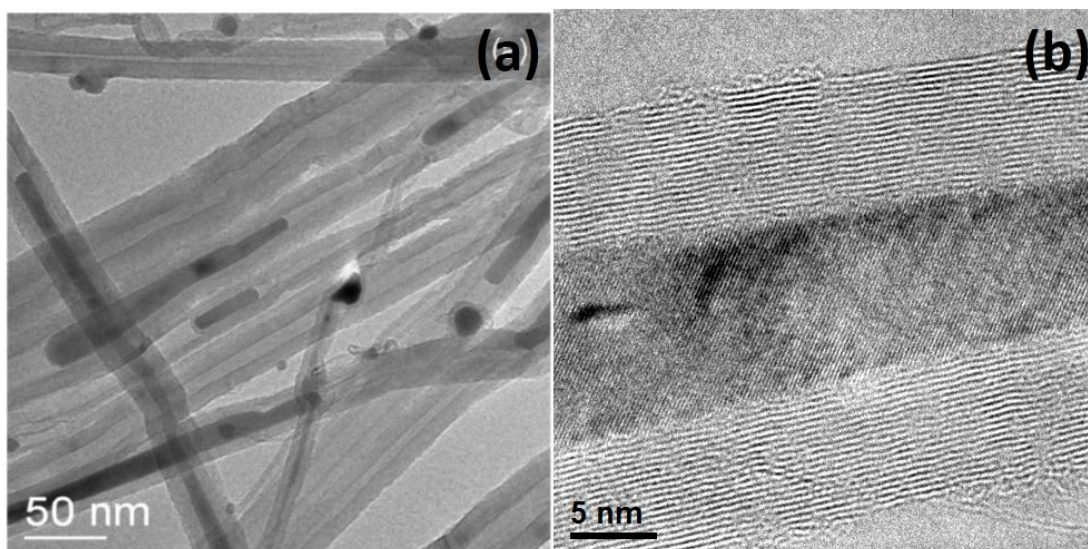


Figura 9: Imagens de MET de nanotubos de carbono preenchidos com espécies de ferro a partir da pirólise do ferroceno pelo método CVD.<sup>[40]</sup>

### 1.3.ELETRODOS BASEADOS EM NANOTUBOS DE CARBONO E SEUS NANOCOMPÓSITOS

Devido à sua alta condutividade, resistência mecânica e tamanho reduzido, os nanotubos de carbono se caracterizam como excelente material para a construção de eletrodos. Principalmente por suas propriedades eletrônicas, os NTCs podem atuar

como um mediador nas reações de transferência de elétrons envolvendo espécies em solução, atuando tanto como um acceptor quanto um doador de elétrons. Soma-se a isso a sua alta estabilidade química e térmica, permitindo com que trabalhe em meios ácidos, básicos e numa ampla faixa de temperatura.<sup>[71, 72]</sup> Além disso, comparando-se eletrodos de NTCs a outros materiais de carbono, os primeiros apresentam a capacidade de diminuir o potencial de trabalho, possuir baixa corrente de fundo melhorar a reversibilidade dos processos redox, além de ter superfícies facilmente renováveis.<sup>[71]</sup>

A alta área superficial dos NTCs também aumenta a área eletroativa destes eletrodos, melhorando sua sensibilidade e permitindo sua aplicação em eletrodos de área reduzida, como micro e ultramicro eletrodos.<sup>[73, 74]</sup> Uma vez que as paredes dos NTCs também são facilmente funcionalizáveis, é possível imobilizar diferentes espécies eletroativas, como enzimas, obtendo-se eletrodos seletivos a determinados analitos. De fato, os NTCs se mostraram um material tão promissor como material eletródico, que inúmeras revisões envolvendo eletrodos de NTCs e seus nanocompósitos já foram publicadas, desde que seu primeiro uso como eletrodo, na determinação de dopamina, foi reportado por Britto e colaboradores em 1996.<sup>[59, 75-79]</sup>

Eletrodos de NTCs podem ser processados de diversas formas, seja como pasta de carbono, com a incorporação de um aglutinante, como uma espécie modificante, como no caso de eletrodos de carbono vítreo modificados com NTCs, ou na forma de filmes, seja pela técnica de *drop-casting*, *dip-coating*, *spin-coating*, *layer-by-layer*, entre outros<sup>[71, 77]</sup>.

Eletrodos de NTCs alinhados verticalmente também vêm ganhando destaque nos últimos anos, uma vez que espécies eletroativas podem ser imobilizadas nas pontas dos NTCs de forma mais organizada, facilitando a compreensão de mecanismos de transferência eletrônica.<sup>[80]</sup> Diversas metodologias vêm sendo aplicadas para a obtenção de eletrodos de NTCs verticalmente alinhados.<sup>[81]</sup> A mais comum delas, é através do auto-arranjo (*self-assembling*) dos NTCs sobre um substrato, que se dá geralmente pela modificação das pontas dos NTCs por grupos funcionais específicos e sua reação com o substrato.<sup>[82]</sup> Liu e colaboradores, por exemplo, alinham SWCNT sobre substratos de ouro através de sua modificação com grupamentos tiol e posterior sonicação na presença do substrato, conforme mostrado no esquema da Figura 10.<sup>[83]</sup> A desvantagem desse tipo de método é a

necessidade de tratamentos prévios dos NTCs, para seu encurtamento, garantindo que os grupos funcionais posteriormente adicionados sejam incorporados preferencialmente nas pontas, além do método como um todo envolver vários procedimentos experimentais.

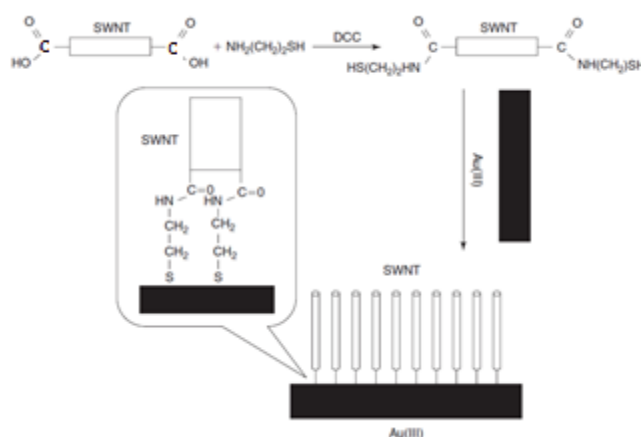


Figura 10: Síntese de SWCNT alinhados sobre um substrato de ouro pela sua modificação com grupamentos tiol (adaptado).<sup>[83]</sup>

Devido à presença de resíduo de catalisadores metálicos provenientes da síntese CVD, seja como impurezas ou como preenchimento dos tubos, outro método de alinhamento de NTCs para a confecção de eletrodos se dá pela indução de alinhamento pela aplicação de um campo magnético.<sup>[84]</sup> Dependendo da quantidade de espécies metálicas presentes, esse método pode levar a um alto grau de organização e alinhamento dos filmes.

Sem dúvida, a forma mais eficiente de se obter eletrodos de NTCs alinhados é sintetizando-os com essa organização. A rota mais utilizada é através da síntese CVD com o emprego de substratos *templates*, de poros com tamanhos específicos e organização espacial controlada, fazendo com que os NTCs cresçam preferencialmente nesses poros. Li e colaboradores, por exemplo, utilizaram uma matriz de sílica porosa contendo partículas de ferro em seus poros, atuando como catalisadores para a produção de grandes quantidades de NTCs alinhados.<sup>[85]</sup> Dependendo das condições de síntese CVD, porém, é possível se obter largas áreas de NTCs continuamente alinhados, sem a necessidade de qualquer tipo de substrato especial de crescimento. Essa característica vem sendo muito observada em sínteses CVD que utilizam metalocenos como precursores, onde recobrimentos de até alguns centímetros de NTCs alinhados são produzidos.<sup>[63, 86, 87]</sup>

Como previamente mencionado, a grande aplicação dos nanotubos de carbono vem sendo reportada na forma de nanocompósitos com diferentes materiais. Eletrodos baseados em nanocompósitos envolvendo NTCs podem ser produzidos de várias maneiras. O material compósito pode ser previamente sintetizado e então utilizado como material eletródico, por exemplo. Essa é a forma mais comum na construção de eletrodos utilizando nanocompósitos de NTCs decorados com nanopartículas metálicas. Zhang e colaboradores mostraram que eletrodos de carbono vítreo modificados com NTCs decorados com nanopartículas de ouro, apresentaram uma resposta eletroquímica sete vezes maior do que o mesmo eletrodo modificado apenas com NTCs, frente à presença de  $K_3[Fe(CN)_6]$ .<sup>[88]</sup> Yang e colaboradores utilizaram MWCNT decorados com nanopartículas de prata para a detecção de tiocianato em saliva e urina, apresentando limites de detecção na ordem de  $nmol L^{-1}$ .<sup>[89]</sup> Diferentes nanocompósitos formados entre SWCNT, Pt e diferentes metais (Cr, Fe, Ni, Co) foram utilizados para a oxidação de metanol e etanol, apresentando altas eficiências e, dependendo do segundo metal, maior tolerância ao envenenamento de subprodutos.<sup>[90]</sup> Em nosso grupo de pesquisa, filmes formados por SWCNT e polianilina obtidos através da reação de polimerização interfacial, foram aplicados como capacitores flexíveis, apresentando alta estabilidade e valores promissores de capacitância específica.<sup>[91]</sup> Filmes de MWCNT e polianilina obtidos de forma semelhante também foram aplicados como eletrodos em dispositivos fotovoltaicos flexíveis, apresentando excelentes valores de eficiência.<sup>[92]</sup>

Outra forma de síntese de eletrodos baseados em nanocompósitos de NTCs ocorre através da modificação de um eletrodo de NTCs previamente sintetizado pelo outro material compósito, seja através do ancoramento de espécies por reações química, por eletrodeposição ou pela simples deposição do modificante (*drop-casting*). Esta última abordagem foi relatada por Hrapovic e colaboradores, onde uma dispersão de nanopartículas de Pt foi utilizada para modificar a superfície de um eletrodo de SWCNTs e Nafion, sendo o eletrodo compósito final aplicado na determinação de  $H_2O_2$ .<sup>[93]</sup> A modificação química da superfície de eletrodos de NTCs é uma das metodologias mais empregadas no preparo de biosensores, onde a superfície dos NTCs é funcionalizada para que enzimas de interesse sejam ancoradas.<sup>[94]</sup> Asuri e colaboradores, por exemplo, fizeram um amplo estudo de imobilização de diversas enzimas sobre MWCNTs. Através da funcionalização dos NTCs a partir de

tratamentos ácidos, pôde-se conseguir um grande recobrimento por massa de NTC para todas as enzimas estudadas, sendo que o tempo de vida e atividade destas aumentou mais que cinco vezes depois de imobilizadas.<sup>[95]</sup> Através da eletrodeposição de diferentes materiais, também é possível se obter diferentes eletrodos nanocompósitos envolvendo nanotubos de carbono. Essa provavelmente é uma das metodologias mais empregadas na modificação de eletrodos de NTCs, uma vez que gera nanocompósitos com grande interação entre os materiais, melhorando suas propriedades e aumentando a estabilidade. Essa metodologia pode ser empregada na deposição de nanopartículas metálicas sobre eletrodos de NTCs, por exemplo.<sup>[96]</sup> Cui e colaboradores modificaram eletrodos de MWCNTs com nanopartículas de platina através de sucessivas voltametria cíclicas na presença de um sal de platina. O compósito formado foi utilizado na detecção de O<sub>2</sub>, apresentando correntes de detecção 30 vezes maiores que os eletrodos de NTCs não modificados.<sup>[97]</sup> Nanoclusters de Ru, Pt e Ni também foram eletrodepositados sobre eletrodos de MWCNTs através de voltametria cíclica e utilizados para oxidação do metanol.<sup>[98]</sup> Polímeros condutores, como a polianilina ou polipirrol, também podem ser eletrodepositados sobre NTCs. Serafin e colaboradores reportaram a construção de um imunossensor para a determinação de um hormônio relacionado a produção de insulina (IGF1), com limites de detecção na ordem de 10<sup>-12</sup> g mL<sup>-1</sup>, através da eletropolimerização de polipirrol e ácido propiônico sobre MWCNT e posterior imobilização do anticorpo anti-IGF1.<sup>[99]</sup> Shen e colaboradores também relatam o uso da eletropolimerização para a construção de um dispositivo eletrocromico. Diferentes filmes de MWCNT foram utilizados para eletrodepositar polianilina e polipirrol, sendo então os diferentes filmes nanocompósitos (NTC-PAni e NTC-PPI) ensanduichados para a produção do dispositivo.<sup>[100]</sup> Outros materiais eletrocromicos também vem sendo utilizados em conjunto com NTCs, como é o caso do trabalho reportado por nosso grupo, que utiliza filmes de MWCNT para eletrodepositar azul da Prússia, aumentando a estabilidade do material.<sup>[70]</sup>

Apesar das diferentes maneiras de se obter eletrodos nanocompósitos com NTCs e os mais diversos materiais, é indiscutível a capacidade dos NTCs melhorarem as propriedades e desempenhos dos nanocompósitos, independente da rota utilizada. Relatos de aumento de estabilidade, performance eletroquímica, sensibilidade, seletividade, tempo de vida, eficiência, dentre outros parâmetros eletroquímicos de

desempenho, são comuns na literatura envolvendo eletrodos de nanotubos de carbono. Todos esses fatores tornam favoráveis e promissores demais estudos envolvendo eletrodos nanocompósitos de NTCs.<sup>[101-103]</sup>

#### 1.4. AZUL DA PRÚSSIA E ANÁLOGOS

Os hexacianometalatos (HCM) são uma classe de compostos de fórmula geral  $AM[M'(CN)_6]$ , cuja estrutura cúbica de face centrada (cfc) consiste nos metais M e M' alternados nos sítios do retículo, com M ligado ao nitrogênio e M' ligado ao carbono, sendo A um cátion. Apesar da estrutura formal deste composto apresentar uma relação 1:1 das espécies metálicas M e M', coordenadas octaédricamente ao ligante ciano, diferentes proporções estequiométricas podem ocorrer (Figura 11).

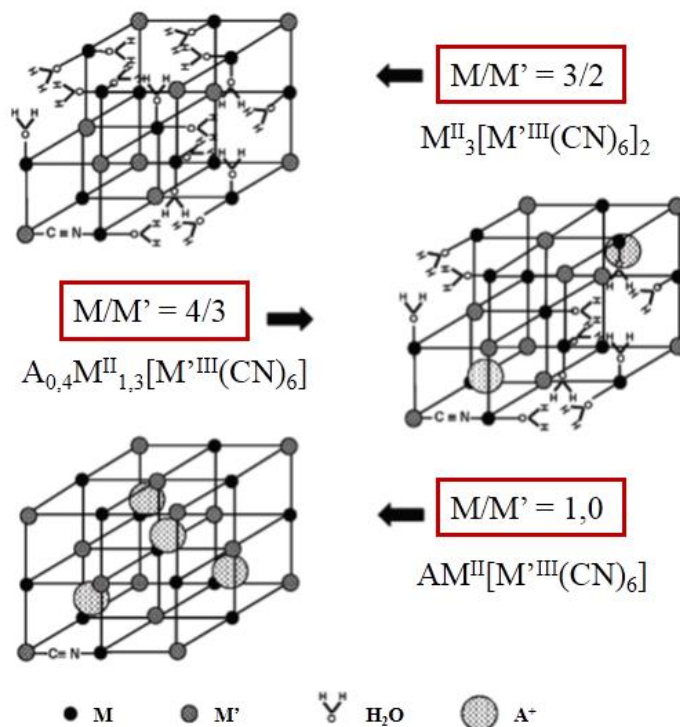


Figura 11: Representação estrutural de hexacianometalatos com diferentes relações M/M'.<sup>[104]</sup>

Em muitos casos, o que se observa é a coordenação incompleta das espécies M pelos ligantes ciano, que são substituídos por água de coordenação, levando a proporções M/M' de 3/2 ou 4/3, por exemplo, embora outras proporções possam ocorrer.<sup>[105]</sup> Para efeito de eletroneutralidade, cátions (de metais alcalinos) são incorporados na estrutura, nos sítios tetraédricos. Muitas vezes as estruturas contendo cátions metálicos incorporados são denominados como a forma “solúvel”,



enquanto aquela com excesso de espécies M, sem a presença dos cátions, é denominada “insolúvel”, apesar de ambas as formas serem extremamente insolúveis em água.<sup>[104-107]</sup>

O Azul da Prússia (AP), constituído de espécies férricas e ferrosas ( $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), é sem dúvida o mais conhecido composto da classe dos HCM. Devido a isso, os demais HCM são muitas vezes denominados análogos de azul da Prússia (AAP).

O AP apresenta um comportamento redox e eletrocromático bastante característico, com diferentes colorações em seus vários estados de oxidação (Figura 12).

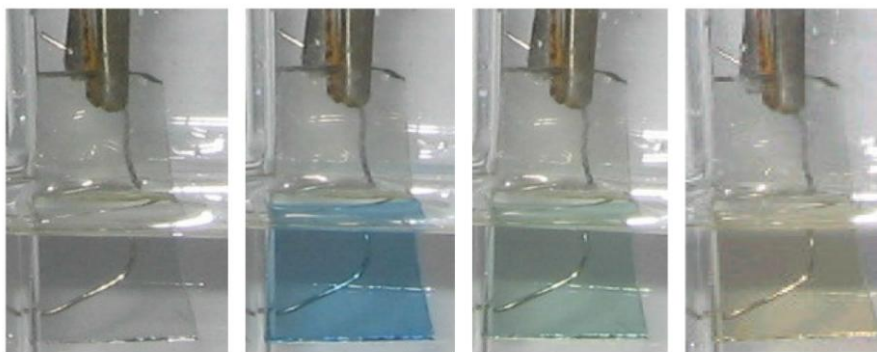
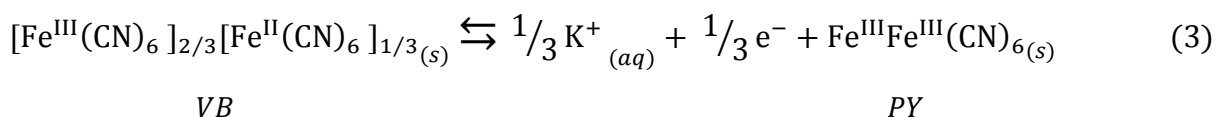
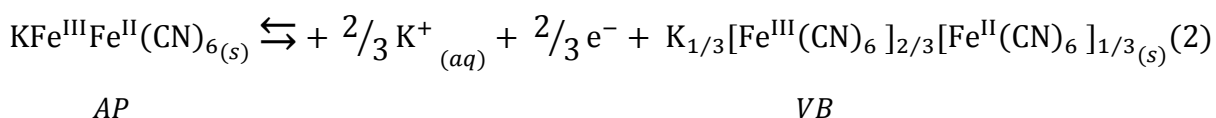
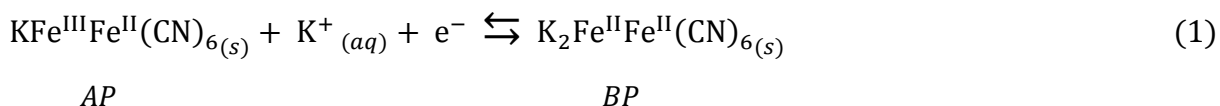


Figura 12: Eletrodos de ITO modificados com azul da Prússia nos diferentes estados de oxidação. Da esquerda para a direita: sal de Everitt, azul da Prússia, verde de Berlim e amarelo da Prússia.<sup>[108]</sup>

Quando na sua forma mais reduzida, o sal de Everitt, também chamado branco da Prússia (BP), apresenta-se incolor. Ao oxidar as espécies de ferro da estrutura, o material passa pelas colorações azul (azul da Prússia), verde (verde de Berlim - VB) e, no caso de oxidação total, amarelo (amarelo da Prússia - PY).<sup>[101]</sup> As equações químicas representativas dos processos de interconversão entre estes compostos estão representadas a seguir:<sup>[109]</sup>



Apesar de ser um material conhecido desde o século XVII, os primeiros estudos sobre o comportamento eletroquímico do AP foram reportados apenas em 1978, por Neff.<sup>[110]</sup> Seu comportamento redox, unido à estrutura porosa com sítios intersticiais capazes de acomodar pequenas moléculas, tornou o AP um material de larga utilização em modificação de eletrodos para as mais diversas aplicações, desde baterias<sup>[111]</sup>, armazenagem de hidrogênio<sup>[112]</sup>, dispositivos fotovoltaicos e eletrocromáticos<sup>[70, 113]</sup>, e sensores, com destaque na determinação de peróxido de hidrogênio<sup>[114-117]</sup>.

Embora estudos envolvendo o AP venham apresentando excelente desempenho e potencialidade para várias aplicações, este material possui grandes restrições na presença de íons ou moléculas de raio hidrodinâmico muito elevado, como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ . Para que o AP sofra os processos de oxidação e redução, é necessária a presença de um cátion para a compensação de carga (conforme equações 1 a 3). A eletroneutralidade é atingida através da inserção e exclusão dos cátions na estrutura do AP, como observado na Figura 11. Quando o raio do cátion (hidratado) é maior do que o tamanho da cavidade da estrutura cfc do AP, ocorre a perda da atividade eletroquímica dos sítios. Isso acontece tanto pelo fato do íon permanecer preso na estrutura, mesmo quando novamente oxidado, quanto pela destruição da estrutura através de desarranjo ou quebra de ligações. Esse efeito de saturação dos sítios torna a aplicação real do AP bastante limitada, uma vez que sistemas biológicos ou dispositivos de energia, por exemplo, trabalham na presença de íons de raio elevado (como  $\text{Na}^+$ ).<sup>[118-120]</sup>

Nesse sentido, os demais hexacianometalatos, análogos de AP, apresentam algumas vantagens em relação ao AP. Através da troca das espécies férricas e ferrosas do AP por outros metais, é possível modular o tamanho da cela unitária, com o raio do metal substituinte. Esse aumento do tamanho dos sítios intersticiais na estrutura permite a permeação livre de um maior número de íons e moléculas, aumentando não só a gama de aplicações, mas também a durabilidade desses materiais quando aplicados como sensores, uma vez que não ocorre a saturação de seus sítios.<sup>[121-123]</sup>

Além da maior gama de cátions e moléculas suportadas, outra característica consequente da troca das espécies metálicas presentes no AP é a geração de materiais com novas propriedades. Ocorrendo a troca das espécies de ferro, tanto

coordenadas ao C quanto ao N, pela vasta gama de metais possíveis, obtém-se inúmeros compostos de coordenação de propriedades únicas, que abrangem as mais variadas aplicações. [124-127]

#### 1.4.1. Hexacianoferrato de cobalto

O análogo hexacianoferrato de cobalto (CoHCFé), com fórmula geral  $K_2Co[Fe(CN)_6]$ , tem as espécies férricas do AP substituídas por  $Co^{II}$ . O CoHCFé apresenta propriedades eletrocromicas bastante diversificadas, onde sua coloração depende não só dos estados de oxidação das espécies metálicas, mas também do tipo de cátion presente no meio, da proporção estequiométrica entre Co e Fe e da temperatura (termocromismo). [128-130]

Dentre os AAP, o CoHCFé é um dos materiais mais interessantes. A configuração eletrônica dos dois metais presentes em sua estrutura, em seus diferentes estados de oxidação, permite diferentes combinações de estados de spin alto (AS) e spin baixo (BS) dos metais. Este AAP apresenta uma transição eletrônica de  $Co^{II}(AS)-Fe^{III} \rightarrow Co^{III}(BS)-Fe^{II}$  que é acompanhada pela mudança do estado de spin do cobalto. Essa mudança de configuração acarreta em um encurtamento da ligação Co-N de 2,08 Å (no  $Co^{II}(AS)$ ) para 1,91 Å (no  $Co^{III}(BS)$ ), consequentemente diminuindo também seu parâmetro de cela, de 10,30 para 9,96 Å. [131]

Essas diferentes combinações de configurações eletrônicas e estados de spin também geram propriedades magnéticas bastante interessantes e únicas para o CoHCFé. Na transição mencionada, o sistema passa de um estado paramagnético com 4 elétrons desemparelhados [ $Co^{II}(5t_{2g}2e_g, S = 3/2) - Fe^{III}(5t_{2g}0e_g, S = 1/2)$ ] para um estado diamagnético [ $Co^{III}(6t_{2g}0e_g, S = 0) - Fe^{II}(6t_{2g}0e_g, S = 0)$ ]. [132] Essa transição pode ser favorecida pela incidência de luz no CoHCFé, onde a magnetização é aumentada com iluminação próxima do azul e diminuída próximo do vermelho (fotomagnetismo), como mostrado no esquema da Figura 13. Esses efeitos também são dependentes não só da relação Co:Fe, mas também do cátion presente na estrutura, onde o magnetismo é aumentado ou diminuído se na presença de Rb ou K, respectivamente. [131, 133, 134]

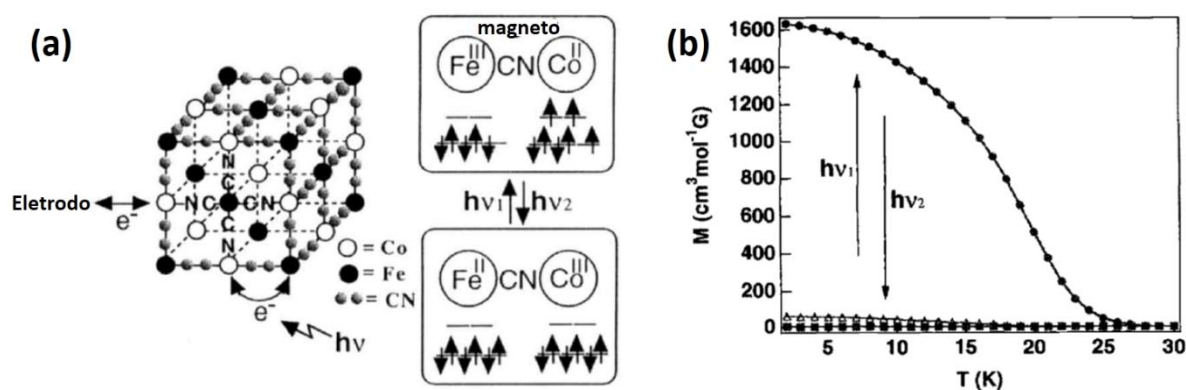


Figura 13: a) Representação da cela unitária do CoHCFE e da alteração de estado de spin do cobalto com a transferência eletrônica gerada pela incidência de luz. b) Curva FC de magnetização do CoHCFE, sob iluminação visível ( $h\nu_1$ ) e infravermelho ( $h\nu_2$ ).<sup>[132]</sup>

Assim como o AP, o CoHCFE pode ser sintetizado de duas formas principais. Uma delas consiste na síntese química, através da precipitação do análogo a partir da mistura de soluções de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  e um sal da cobalto, geralmente  $\text{CoCl}_2$  ou  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , em meio acidificado (pH 3-5).<sup>[135]</sup> O CoHCFE também pode ser eletrosintetizado através de sucessivas voltametrias cíclicas na presença de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{CoCl}_2$  (ou  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) e eletrólito de suporte, geralmente KCl ou  $\text{KNO}_3$ , também em meio acidificado.<sup>[136, 137]</sup>

O fato de ambas as espécies metálicas presentes na estrutura do CoHCFE (Co e Fe) existirem comumente nos estados de oxidação II e III, faz com que possam existir inúmeras formas desse análogo com diferentes proporções estequiométricas Co:Fe. De fato, é observado que a estequiometria destes materiais é extremamente sensível às condições experimentais, onde parâmetros como método de deposição, tempo de imersão ou temperatura geram relações estequiométricas diferentes na deposição química.<sup>[138]</sup> A estequiometria na deposição eletroquímica também é influenciada por fatores como janela de potencial aplicada, velocidade de varredura, eletrólito de suporte e concentração dos reagentes, levando a diferentes tipos de CoHCFE.<sup>[128, 139]</sup>

A relação estequiométrica Co/Fe no CoHCFE também influencia características como posição do potencial dos processos redox e das bandas de absorção e vibração dos materiais, como reportado por Tacconi e colaboradores, e mostrado na Figura 14.<sup>[128, 139]</sup>

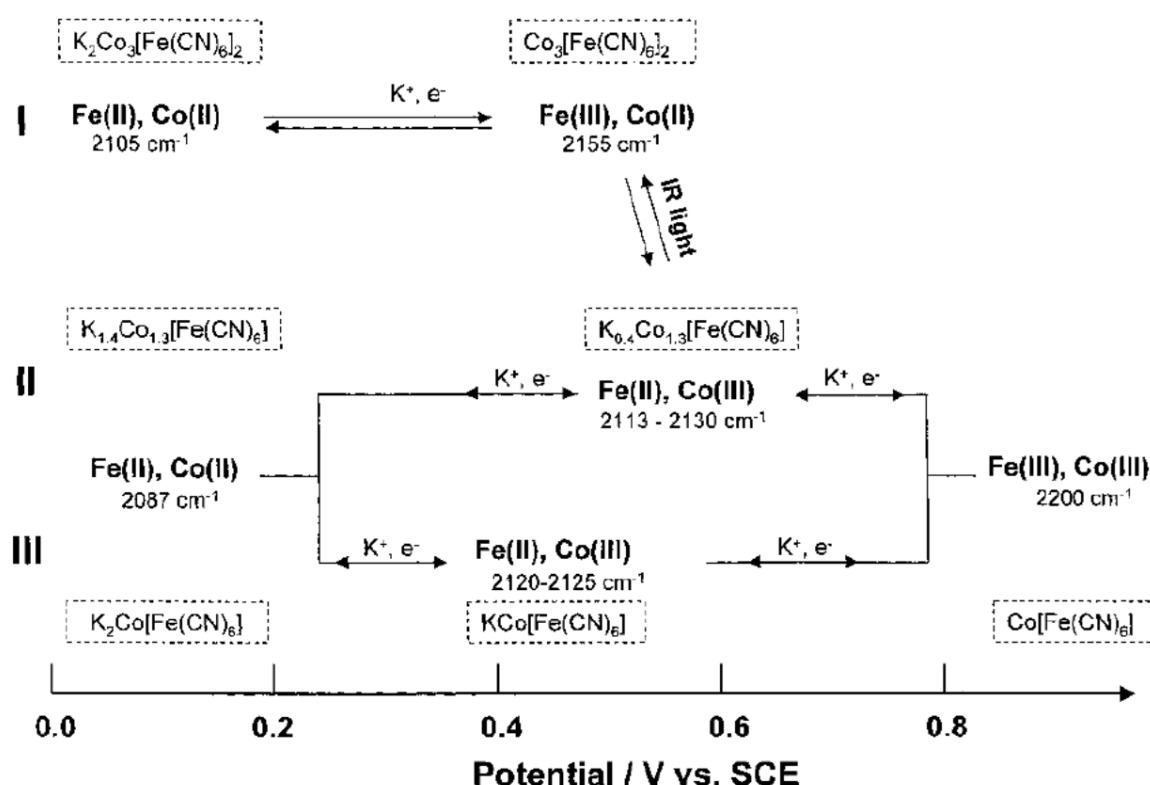


Figura 14: Esquema das relações e posição da banda  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$  no infravermelho dos diferentes compostos no sistema CoHCFE.<sup>[128]</sup>

Devido a essa variedade de propriedades e a possibilidade de modulação destas de acordo com a relação estequiométrica Co/Fe, eletrólito de suporte ou método de deposição, o CoHCFE apresenta potencial para uma vasta gama de aplicações. Atualmente é reportado seu uso em sensores, dispositivos eletrocromicos, tratamento de águas, entre outros.<sup>[140-143]</sup>

#### 1.4.2. Hexacianorutenato de ferro

Outro análogo de azul da Prússia é o hexacianorutenato de ferro (FeHCRu), de fórmula  $\text{Fe}_4[\text{Ru(CN)}_6]_3$ . Nesse caso, as espécies de ferro(II) coordenadas ao carbono no azul da Prússia, são substituídos por rutênio(II). Esse material, quando no seu estado oxidado, apresenta uma cor púrpura bastante característica, desse modo ele é comumente chamado de púrpura de Rutênio (PR).

O PR foi um dos primeiros análogos de azul da Prússia descritos na literatura, juntamente com o análogo de ósmio, em 1962.<sup>[144]</sup> Apesar disso, poucos estudos foram realizados com este material ao longo dos anos, sendo seu comportamento

eletrocrômico reportado apenas em 1982.<sup>[145]</sup> Mesmo assim, o material começou a ser mais estudado somente a partir do final dos anos 90, quando sua atividade catalítica na determinação de alguns analitos e sua deposição eletroquímica foram reportados.<sup>[146, 147]</sup>

O comportamento eletrocrômico do PR é bastante interessante uma vez que seu estado reduzido, também chamado branco de rutênio (BR), apresenta-se transparente, fazendo com que sua variação de densidade óptica seja bastante alta. Alguns estudos bastante promissores utilizando o PR como reforço eletrocrômico de dispositivos vem sendo reportados por Mortimer e colaboradores.<sup>[148]</sup>

#### 1.4.3. Aplicações do azul da Prússia e seus análogos

As características estruturais e eletroquímicas do AP e AAP permitem o seu emprego nas mais diversas áreas, com destaque para aplicações no campo de energia (baterias <sup>[149, 150]</sup>, dispositivos fotovoltaicos<sup>[151, 152]</sup> e armazenagem de hidrogênio<sup>[153, 154]</sup>), e em sensores eletroquímicos, principalmente na determinação de  $H_2O_2$  <sup>[155, 156]</sup>. Devido às propriedades eletrocrômicas do AP e vários de seus análogos, esses também vêm sendo utilizados como materiais eletrocrômicos.<sup>[148]</sup>

O peróxido de hidrogênio tem um papel importantíssimo na indústria farmacêutica, têxtil, alimentícia, entre outras, sendo aplicado em diversas partes dos mais variados processos. Seu consumo anual chega a quase 4 milhões de toneladas. Além disso, o  $H_2O_2$  é responsável por regular diversos processos biológicos, sendo também um co-produto da catálise enzimática da glucose oxidase (GOx), lactato oxidase (LOx), colesterol oxidase (ChoOx), entre várias outras enzimas.<sup>[157]</sup> Dessa maneira, seu monitoramento e detecção de forma sensível e seletiva é fundamental. As técnicas eletroquímicas de determinação de  $H_2O_2$  vêm ganhando espaço, por serem rápidas, seletivas e poderem ser aplicadas em uma larga faixa de concentração. Nesse contexto, o AP tem sido reportado como um excelente material na determinação de  $H_2O_2$ , sendo chamado de peroxidase artificial, devido à sua capacidade de catalisar a redução do peróxido de hidrogênio a baixos potenciais.<sup>[158]</sup> Como citado, devido à suas propriedades estruturais, com sítios intersticiais de tamanho reduzido, o AP é capaz de acomodar a molécula de  $H_2O_2$  de forma seletiva, diminuindo efeitos de interferentes comuns, como o ácido ascórbico e o ácido úrico.<sup>[62, 157]</sup> Devido a essas características, o AP tem sido aplicado como sensor de  $H_2O_2$  em

diferentes formas de eletrodos com diferentes materiais, ganhando destaque como um material promissor na determinação desse analito.<sup>[117]</sup> Nessa perspectiva, os AAP também têm sido estudados como materiais para a determinação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se mostrando tão bons ou até melhores que o próprio AP, apesar de ainda pouco explorados.<sup>[159]</sup>

Considerando materiais eletrocromicos como um todo, estes tem ganhado destaque nos últimos anos, principalmente com a aplicação em janelas/vidros eletrocromicos. O controle eficiente da irradiação solar em ambientes fechados com o uso desses dispositivos pode acarretar em grande economia de energia referentes a iluminação e ar-condicionado, por exemplo.<sup>[160, 161]</sup> Além disso, materiais eletrocromicos têm sido estudados para aplicações como sensores óticos, displays eletrocromicos, papéis eletrocromicos, entre outros.<sup>[161, 162]</sup> O AP tem um comportamento eletrocromico bastante característico e conhecido, podendo-se apresentar incolor, azul, verde ou amarelo, dependendo do potencial de trabalho.<sup>[163]</sup> Seus análogos, por sua vez, abrangem uma vasta região do espectro, com diferentes pares de colorações e potenciais. O púrpura de rutênio, por exemplo, apresenta coloração púrpura intensa quando oxidado e é incolor quando as espécies de ferro são reduzidas.<sup>[164]</sup> Já o análogo de vanádio (hexacianoferrato de vanádio), transita entre verde e amarelo quando oxidado ou reduzido.<sup>[165]</sup> Como citado anteriormente, o análogo constituído de espécies de ferro e cobalto ( $\text{CoHCFe}$ ), apresenta propriedades eletrocromicas bastante específicas, dependente de inúmeros parâmetros como razão  $\text{Co/Fe}$ , cátion dos interstícios e temperatura.<sup>[130]</sup> De modo geral, dispositivos construídos com AP têm mostrado resultados bastante promissores como materiais eletrocromicos, com altos valores de eficiência eletrocromica, apesar de usualmente terem baixa estabilidade quando aplicados de forma isolada.<sup>[166]</sup> Assim como para aplicação em sensores, estudos relacionados a aplicações eletrocromicas de AAP ainda são escassos.<sup>[148]</sup>

### 1.5. NANOCOMPÓSITOS ENTRE NANOTUBOS DE CARBONO E AZUL DA PRÚSSIA

Tanto o AP quanto seus análogos apresentam diversas propriedades favoráveis a inúmeras aplicações. Entretanto, esses materiais apresentam dois principais problemas: 1) possuem baixa estabilidade eletroquímica (a resposta

eletroquímica é diminuída após cada ciclo realizado, fazendo com que a vida útil de um dispositivo seja muito baixa); 2) apresentam baixa estabilidade em pH neutro e básico, o que é um grande obstáculo na maioria das aplicações, principalmente como sensor em amostras biológicas reais.<sup>[167, 168]</sup>

Atualmente, uma das melhores formas de se aumentar a estabilidade desses materiais consiste na preparação de nanocompósitos entre AP (e/ou AAP) e nanotubos de carbono.<sup>[101, 169, 170]</sup> A formação do compósito NTC/AP elimina o problema da faixa de trabalho de pH encontrada na utilização do AP, sendo possível realizar facilmente medidas em pH neutro. Além disso, graças às propriedades de transporte diferenciadas dos NTCs, o compósito apresenta maior estabilidade eletroquímica e melhor resposta de corrente na redução do  $H_2O_2$  e outros analitos. De modo geral, os nanocompósitos de NTC/AP têm mostrado grandes melhoras em relação aos seus componentes individuais, principalmente na área de sensores. Vários trabalhos vêm mostrando a aplicação de eletrodos de NTCs modificados com AP de alta precisão, baixos limites de detecção e rápido desempenho. Além disso, a presença dos NTCs ainda faz com que seja possível utilizar um potencial de trabalho próximo de 0,0 V (vs Ag/AgCl), diminuindo a possibilidade de interferentes na medida.<sup>[101, 116]</sup> A estabilidade do AP nestes nanocompósitos vem sendo atribuída à interação com os nanotubos, o que significa que melhores materiais são obtidos quando esta interação é otimizada. <sup>[101, 170-172]</sup>

Analisando as características de nanotubos de carbono e azul da Prússia, pode-se esperar que um nanocompósito formado entre ambos possua excelente propriedades para aplicações em sensores, dispositivos eletrocromicos, baterias, entre outros. O que se observa é que ocorre um efeito sinérgico entre AP e NTCs em diferentes disposições de eletrodos, melhorando significativamente suas propriedades eletroquímicas.<sup>[171]</sup>

Apesar de existirem centenas de estudos relacionados às propriedades e aplicações de nanocompósitos do tipo NTC/AP, ainda são pouquíssimos os estudos referentes aos nanocompósitos formados com os análogos de AP.<sup>[169, 173]</sup> Uma vez que a utilização dos NTCs em associação com o AP vem se mostrando vantajosa, somado ao fato dos AAP apresentam as mais variadas propriedades, o estudo desses nanocompósitos se torna bastante promissor.



De modo geral, a obtenção de eletrodos de NTCs modificados com AP vem sendo realizado a partir de dois procedimentos. Um deles corresponde à mistura mecânica dos dois materiais, previamente sintetizados, e posterior construção de eletrodos baseado nesta mistura. Esse método pode ser exemplificado na Figura 15, onde um filme de NTC/AP é formado a partir de imersões sucessivas do substrato em dispersões contendo NTCs e nanopartículas de AP.<sup>[174]</sup>

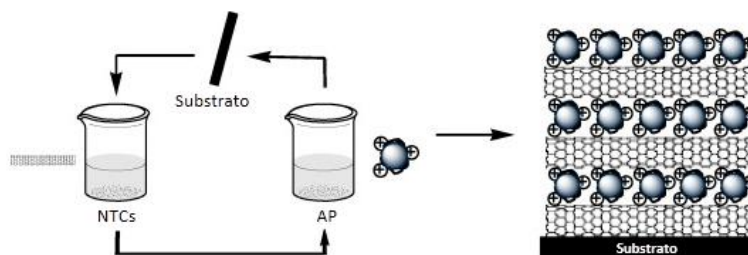


Figura 15: Representação da preparação de um filme NTC/AP através da mistura mecânica dos dois materiais.<sup>[174]</sup>

O segundo método consiste na eletrodeposição do AP em eletrodos de nanotubos de carbono previamente preparados, através de voltametria cíclica deste eletrodo em soluções aquosas contendo simultaneamente íons  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (ou íons  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ), geralmente fornecidos pelas dissoluções de ferricianeto de potássio e cloreto de ferro.<sup>[101]</sup>

Em nosso grupo de pesquisa desenvolveu-se uma nova e inédita rota de preparação de eletrodos entre NTCs e AP,<sup>[175]</sup> baseada em uma reação eletroquímica heterogênea entre espécies de ferro (ferro metálico e óxidos de ferro) presentes no interior das cavidades dos nanotubos de carbono e íons ferricianeto presentes em solução aquosa.<sup>[40]</sup> Nesse processo, as espécies encapsuladas no interior dos NTCs atuam como fonte de íons  $\text{Fe}^{3+}$ , em uma reação heterogênea com íons  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  presentes em solução. Vários eletrodos foram preparados neste processo, incluindo filmes finos e transparentes, que originaram materiais com excelentes propriedades óticas, conforme ilustrado na Figura 16. Devido a esta rota particular de obtenção, o eletrodo final é formado com o AP em contato íntimo e efetivo com o NTC, o que possibilita grande melhora em suas propriedades. [16, 62, 70, 175]

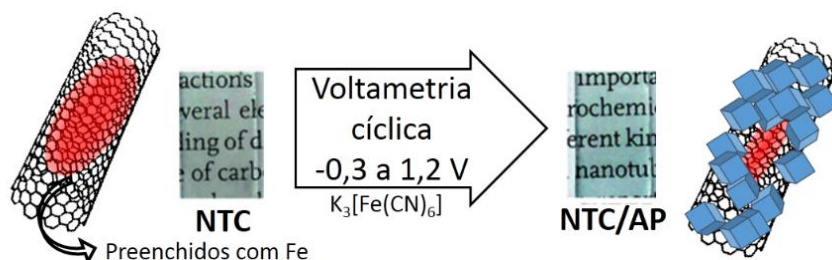


Figura 16: Modelo de formação do AP através de reação eletroquímica heterogênea entre as espécies de ferro encapsuladas nos NTCs e íons ferricianeto em solução.<sup>[16]</sup>

Os nanocompósitos NTC/AP podem ser processados de diferentes formas, seja como pasta de carbono, eletrodos impressos, na forma de filmes finos, entre outros. Filmes finos apresentam diversas vantagens sobre outras formas de materiais, uma vez que exigem pequena quantidade de material, possuem grande área superficial e apresentam estabilidade e transparência, esta última sendo essencial para aplicação dos materiais como dispositivos eletrocromicos. Em nosso grupo, uma rota particularmente simples de obtenção de filmes finos, transparentes e auto-sustentados foi desenvolvida a partir de um sistema bifásico sob agitação, onde o filme é formado na interface líquido-líquido.<sup>[13, 91, 92]</sup> O filme formado pode ser facilmente transferido para um substrato adequado, como ITO por exemplo, estando pronto para utilização, conforme mostrado no esquema da Figura 17.

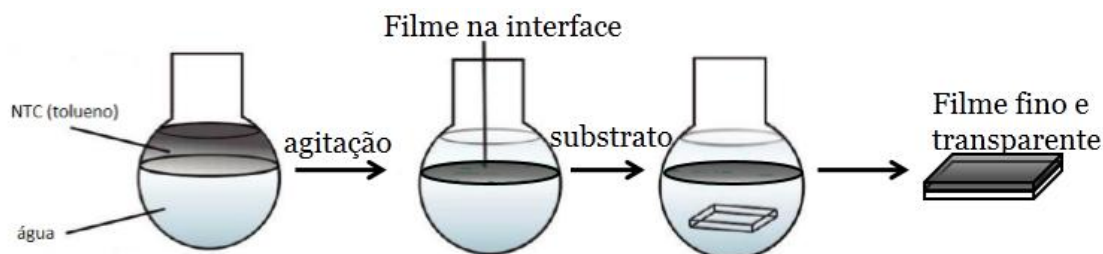


Figura 17: Esquema do processo de síntese de filme interfacial por um sistema bifásico.<sup>[13]</sup>

Devido aos excelentes resultados obtidos com os eletrodos de nanocompósitos NTC/AP produzidos pelo grupo, e considerando a vasta gama de propriedades e aplicações que os AAP podem apresentar, a adaptação da rota descrita para a formação de nanocompósitos do tipo NTC/AAP na forma de filmes finos se apresenta como foco deste trabalho. Uma vez que para a formação do AP é necessário uma espécie em solução e outra encapsulada pelos NTCs, a adaptação da rota pode se dar por duas frentes, através do uso de diferentes eletrólitos e/ou NTCs com diferentes preenchimentos metálicos.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral a preparação e caracterização de filmes finos e transparentes de novos nanocompósitos formados entre nanotubos de carbono e análogos de azul da Prússia, tendo como base a metodologia de síntese desenvolvida em nosso grupo de pesquisa, visando aplicação em sensores e dispositivos eletrocrômicos.

### 2.1.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos deste trabalho, podemos citar:

- i) síntese e caracterização de nanotubos de carbono preenchidos com espécies de cobalto, a partir da pirólise do cobaltoceno  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ ;
- ii) desenvolvimento de metodologia de dispersão dos nanotubos de carbono obtidos no item anterior;
- iii) preparo de filmes finos e transparentes de nanotubos de carbono preenchidos com cobalto (NTC-Co) e preenchidos com ferro (NTC-Fe), depositados sobre eletrodos transparentes, como ITO, através da rota de deposição interfacial;
- iv) obtenção de filmes finos e transparentes de nanocompósitos de nanotubos de carbono e análogos de azul da Prússia ( $\text{Fe}_2[\text{Ru}(\text{CN})_6]_3$  e  $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) e estudo dos parâmetros de eletrodeposição;
- v) caracterização de todos os materiais obtidos pelas técnicas de espectroscopia Raman e UV-Vis, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroeletroquímica (Raman e UV-Vis), além de caracterizações eletroquímicas;
- vi) aplicação dos materiais obtidos como materiais eletrocrômicos e sensores de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. REAGENTES

Todos os reagentes a seguir foram utilizados sem tratamento prévio:  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  (Aldrich), KCl (Vetec), NaCl (Vetec), LiCl (Vetec),  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (Vetec),  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  (Aldrich),  $\text{FeCl}_3$  (Acros Organics),  $\text{CoCl}_3$  (Neon),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Vetec),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (Vetec), TFA (Vetec), solução aquosa  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% m v<sup>-1</sup> Merck), HCl (Vetec),  $\text{HNO}_3$  (Carlo Erba),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Merck), Tolueno (Carlo Erba),  $\text{CHCl}_3$  (Merck), DMF (Merck), diclorometano (Merck), acetona (Neon) e 2-propanol (Carlo Erba). O  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  (Acros Organics) foi purificado por sublimação e recristalização antes do uso. Todas as soluções foram preparadas com água destilada.

#### 3.2. SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DO FERROCENO

Os NTCs utilizados foram obtidos a partir da pirólise do ferroceno pelo método CVD, de acordo com a metodologia descrita no grupo.<sup>[40]</sup> Resumidamente, a pirólise do ferroceno ocorre no interior de um tubo de quartzo inserido em um forno tubular de duas regiões, com sistema fechado e fluxo controlado de argônio (Figura 18). A primeira região do forno é aquecida a 300 °C para que ocorra a sublimação do precursor, que é então levado pelo fluxo de argônio até a segunda região do forno, pré-aquecida a 900 °C, onde ocorre a formação dos NTCs. Os NTCs obtidos por esta rota são do tipo multi-paredes e possuem suas cavidades parcialmente preenchidas com espécies de ferro metálico e óxidos de ferro, e serão denominados NTC-Fe.

#### 3.3. SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DO COBALTOCENO

A pirólise do cobaltoceno foi realizada de forma similar à do ferroceno, em um tubo de quartzo inserido num forno tubular de duas regiões, com fluxo controlado de argônio. Uma massa fixa de 0,40 g de cobaltoceno foi pesada em atmosfera inerte num sistema de *glove bag*, para se evitar decomposição do mesmo.<sup>[176]</sup> A amostra foi inserida no tubo de quartzo, que foi purgado com o gás de arraste (argônio) por 30 minutos, para se obter uma atmosfera inerte. Diversos parâmetros de síntese foram variados para se chegar ao melhor sistema para obtenção de nanotubos de carbono. A rampa de aquecimento utilizada para as duas regiões do forno foi de 50 °C min<sup>-1</sup>. A

temperatura da primeira região do forno (F1) foi mantida em 200 °C, enquanto que a da segunda região (F2) foi variada, com temperaturas de 1000 °C, 900°C, 800 °C e 700 °C. O fluxo de argônio também foi variado, utilizando-se 70 mL.min<sup>-1</sup> ou 55 mL.min<sup>-1</sup>. Os tempos de síntese foram de 2, 5, 30 ou 120 minutos. Um outro parâmetro estudado foi o teor de oxigênio no gás de arraste, controlado através da presença de um sistema de desaeração (frasco lavador contendo metavanadato de amônio e amalgama de Zn-Hg em solução aquosa de ácido clorídrico) para a retirada de oxigênio. Dois teores foram utilizados, um de baixa concentração de O<sub>2</sub> (na presença do sistema) e outro de maior concentração de O<sub>2</sub> (na ausência do sistema). Os nanotubos obtidos a partir da pirólise do cobaltoceno serão denominados NTC-Co. Uma representação esquemática do processo de síntese está ilustrada na Figura 18.

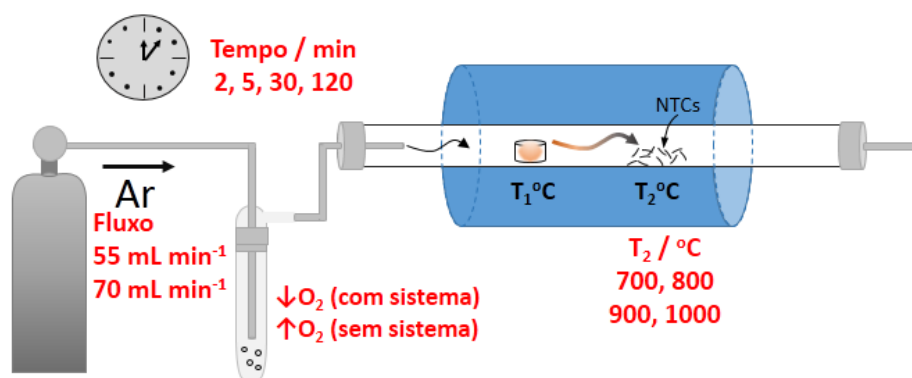


Figura 18: Esquema do aparato de síntese de NTCs pelo método CVD a partir do cobaltoceno. Em vermelho, os parâmetros de síntese variados.

A Tabela 1 mostra um resumo das sínteses realizadas, com suas respectivas siglas e parâmetros de síntese. As siglas estão representadas de forma a mostrar a temperatura utilizada na região 2 (700, 800, 900 ou 1000), a ausência do sistema de desaeração (ss para a ausência, nenhuma letra quando na presença), fluxo do gás (- quando fluxo de 55 mL min<sup>-1</sup>, nenhum sinal quando fluxo de 70 mL min<sup>-1</sup>) e tempo de síntese (tempo indicado após T<sub>F2</sub> quando diferente de 30 minutos). Todas as sínteses foram feitas sobre substrato de quartzo, com exceção da síntese nº8, onde um substrato de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi utilizado. Desse modo, siglas que apresentam apenas a temperatura da região 2 do forno (como as sínteses 2,3 e 4), foram realizadas na presença do sistema de desaeração, com fluxo de 70 mL min<sup>-1</sup> e tempo de síntese de 30 minutos.

Para cada uma das sínteses, várias amostras foram geradas, de acordo com a posição do sólido formado no tubo de quartzo. A Figura 19 apresenta um esquema das divisões feitas e regiões formadas no tubo de síntese. A região F1 representa todo o sólido formado desde a entrada do tubo, até a metade do forno, onde começa a região F2. A região RM representa uma largura de 6 cm do tubo, 3 cm para cada lado do termostato, onde a temperatura é exatamente a utilizada na síntese. A região F2b começa após a região RM até o final do forno, e a região SA representa o sólido formado em toda a extensão do tubo fora do forno de síntese (saída). Para facilitar as discussões, a segunda região do forno, de maiores temperaturas, que engloba as divisões F2, RM e F2b, será denominada região de temperatura 2 (RT<sub>2</sub>).

Tabela 1: Sínteses e seus respectivos parâmetros, realizadas a partir da pirólise do cobaltoceno.

Síntese	Sigla	T <sub>F2</sub> / °C	Tempo / min	Fluxo / mL min <sup>-1</sup>	Sistema
1	NCo900120'	900	120	70	Sim
2	NCo1000	1000	30	70	Sim
3	NCo800	800	30	70	Sim
4	NCo700	700	30	70	Sim
5	NCo700ss	700	30	70	Não
6	NCo700ss-	700	30	55	Não
7	NCo900ss	900	30	70	Não
8*	NCo900ssAl	900	30	70	Não
9	NCo900ss5'	900	5	70	Não
10	NCo900ss2'	900	2	70	Não

\*Síntese idêntica à nº7, utilizando substrato de alumina ao invés de quartzo

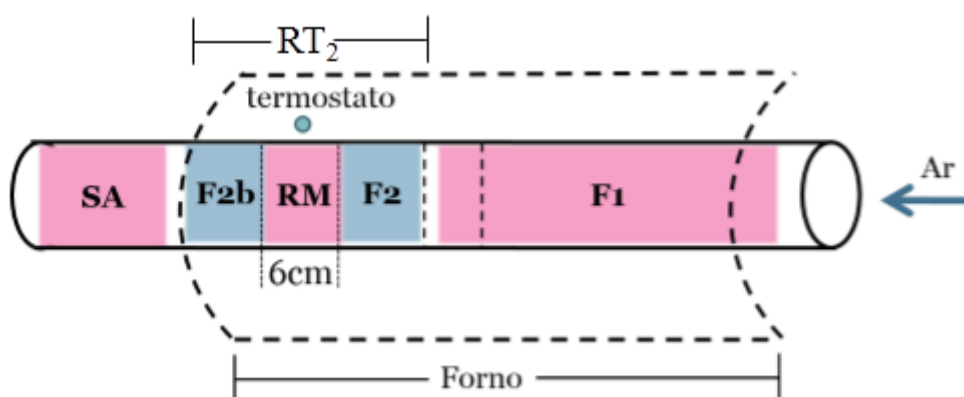


Figura 19: Divisão das regiões do tubo de síntese CVD.

### 3.4. TRATAMENTO E DISPERSÃO DE NTC-Fe

Visando a remoção de impurezas, como outras formas de carbono e resquícios de catalisador metálico fora dos NTC-Fe, os NTC-Fe foram submetidos a um tratamento prévio com ácido trifluoroacético (TFA). 20 mg de NTC-Fe, foram misturados a 50 mL de tolueno e 5 mL de TFA. O sistema foi colocado em banho de ultrassom (UNIQUE USQ1880) e banho de gelo por 2 h. O material tratado foi lavado com tolueno e posteriormente acetona através de centrifugação, e o sólido resultante foi seco em estufa. Somente NTC-Fe tratados foram utilizados para a produção dos nanocompósitos.

A técnica de *dip-coating* foi utilizada na obtenção de filmes NTC-Fe. Para a obtenção de filmes, os NTCs foram dispersos em clorofórmio numa concentração fixa de 0,34 mg mL<sup>-1</sup>. A dispersão foi feita em ultrassom de ponta (Cole Parmer CP505 – 20 kHz), sendo o material disperso durante 10 minutos, em pulsos de 59 s, com 40% de amplitude.

### 3.5. TRATAMENTO E DISPERSÃO DE NTC-Co

Diversas metodologias para dispersão de NTC-Co foram propostas, utilizando diferentes solventes, concentrações, tempos de dispersão, tipo de ultrassom e tratamentos. Tratamentos térmicos, com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ácidos (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> ou TFA) foram testados. Para a formação dos AAP, filmes de NTC-Co tratados termicamente a 280°C por 2 horas e dispersos em CHCl<sub>3</sub> por 15 minutos a 50% de amplitude em ultrassom de ponta (Cole Parmer CP505 – 20 kHz) foram utilizados.

#### 3.5.1. Tratamento térmico

O tratamento térmico dos NTC-Co sintetizados foi realizado através do aquecimento da amostra em um forno tubular, sob atmosfera ambiente. O forno foi aquecido até a temperatura do tratamento (280°C), mantendo-se o aquecimento por 2 horas. Ao final deste tempo o forno foi esfriado e a amostra coletada para utilização.

#### 3.5.2. Tratamento ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>)

Para o tratamento ácido, 15 mg do NTC-Co foram adicionados à 40 mL de uma solução 1:1 (v v<sup>-1</sup>) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 mol L<sup>-1</sup> e HNO<sub>3</sub> 3 mol L<sup>-1</sup>. A mistura foi aquecida e

mantida em refluxo por 6 h. Após o tratamento, os NTCs foram centrifugados e lavados com água destilada diversas vezes, até atingir pH neutro. O sólido resultante foi seco em estufa a 80 °C por 12 h.<sup>[177]</sup>

#### 3.5.3. Tratamento ácido (TFA)

Os NTC-Co também foram tratados com TFA, de forma similar aos NTC-Fe, onde 20 mg dos NTCs foram colocados em 50 mL de tolueno e 5 mL de TFA e mantidos em banho de ultrassom por 2 h. Após o tratamento os NTCs foram lavados com tolueno e posteriormente acetona e separados por centrifugação, e o sólido resultante foi seco em estufa.

#### 3.5.4. Tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi realizado com 20 mg de NTC-Co misturados a 80 mL de solução aquosa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 % m v<sup>-1</sup>). A mistura foi mantida em refluxo por 2 h e após este tempo o refluxo foi desligado e o aquecimento mantido até total evaporação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O sólido foi então lavado diversas vezes com água destilada e etanol, separado por centrifugação e seco em estufa a 80 °C.

### 3.6. PREPARO DE FILMES DE NANOTUBOS DE CARBONO

Os filmes obtidos por *dip-coating* foram preparados através da imersão do substrato de vidro recoberto por ITO (Delta Technologies) diversas vezes (5, 10, 20 e 30 vezes) na dispersão de 0,34 mg mL<sup>-1</sup> de NTC-Fe. Os filmes obtidos foram secos a 200 °C por 2 horas.

Os filmes de NTCs também foram preparados em interfaces líquido-líquido, de acordo com a rota previamente descrita pelo grupo.<sup>[13]</sup> Em um balão de 50 mL foram adicionados 30 mL de água Milli-Q e 20 mL de uma dispersão 0,015 mg mL<sup>-1</sup> de NTC-Co em clorofórmio. O sistema bifásico foi deixado sob agitação por pelo menos 1 hora, a 2500 rpm, e após esse período, o filme formado na interface foi retirado em substratos de ITO e Si previamente limpos (Figura 17). Os filmes obtidos foram secos a 200 °C por 2 h, sob atmosfera ambiente.



### 3.7. FORMAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DO TIPO NTC/FeHCRu

Os nanocompósitos NTC/FeHCRu foram obtidos por voltametria cíclica em soluções de  $K_2[Ru(CN)_6]$  1 mmol L<sup>-1</sup> e KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, de -0,3 a 1,2 V a 50 mVs<sup>-1</sup>. As eletrodeposições foram estudadas nos pHs 2,00, 4,00 e 7,00. Como eletrodo de trabalho foram utilizados filmes de NTC-Fe, fio de platina como contra eletrodo e eletrodo Ag/AgCl (3,0 mol L<sup>-1</sup>) como referência.

### 3.8. FORMAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DO TIPO NTC/CoHCFe

Os nanocompósitos NTC/CoHCFe foram obtidos por voltametria cíclica em soluções de  $K_3[Fe(CN)_6]$  0,1 mmol L<sup>-1</sup> e KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, de -0,3 a 1,0 V a 50 mVs<sup>-1</sup>. As eletrodeposições foram estudadas nos pHs 2,00, 4,00 e 7,00. Como eletrodo de trabalho foram utilizados filmes de NTC-Co, fio de platina como contra eletrodo e eletrodo Ag/AgCl (3,0 mol L<sup>-1</sup>) como referência.

### 3.9. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os difratogramas de raios X foram obtidos em modo normal para pós, e no modo ângulo rasante para filmes finos, em um equipamento Shimadzu (modelo XRD – 6000) operando com radiação  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw, acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de 1  $\mu\text{m}$ . Foram utilizados laser de Ar (514,5 nm) e He-Ne (623,8 nm) com potência de incidência de 2,5 mW, num total de 10 acumulações por espectro com tempo de acumulação de 10s.

Espectros UV-Vis foram coletados em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450, diretamente dos filmes depositados, sobre os respectivos substratos, utilizando ar como referência.

As curvas de termogravimetria foram realizadas em um equipamento TG TA Instruments, em ar sintético, até 850°C, numa taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas em um equipamento Mira FEG-SEM da TESCAN, usando detector *In Beam*, elétron secundário e elétron retroespalhado, com voltagem de 10 kV.

Análises de energia dispersiva de raios X (EDS) foram obtidas em um detector da OXFORD Instruments acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (Mira FEG-SEM TESCAN).

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram feitas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, em um microscópio JEOL (modelo Jem 1200 EXII). Para as medidas, as amostras foram dispersas em solvente adequado e pingadas sobre grade de cobre recoberta com filme de carbono.

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato  $\mu$ AUTOLAB – Tipo III (Eco-Chimie) conectado a um microcomputador controlado pelo programa GPES versão 4.9. As medidas foram feitas em uma cela de vidro, num sistema convencional de 3 eletrodos: filmes de NTCs depositados sobre ITO como eletrodo de trabalho, fio de platina como auxiliar e um eletrodo Ag/AgCl ( $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) como referência.

### 3.10. ESPECTROELETROQUÍMICA RAMAN

Para os estudos de espectroeletroquímica Raman, uma cela de vidro adaptada foi utilizada em conjunto com o sistema convencional de três eletrodos. O eletrólito utilizado foi uma solução de KCl  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo os potenciais fixados com o uso de um potenciostato Microquímica MQPG-01. O filme utilizado como eletrodo de trabalho foi posicionado perpendicularmente ao laser, e submerso no eletrólito de suporte de modo a ficar o mais próximo possível das lentes. Os espectros foram coletados com o laser de  $\text{Ar}^+$  (514,5 nm) com potência de incidência de 2,5 mW, num total de 20 acumulações por espectro, com tempo de acumulação de 10s.

### 3.11. ESPECTROELETROQUÍMICA UV-VIS

Para os estudos de espectroeletroquímica UV-Vis, uma cela de vidro de caminho óptico de 1,0 cm foi utilizada em conjunto com o sistema convencional de três eletrodos. O eletrólito utilizado foi uma solução de KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo os potenciais fixados com o uso de um potenciostato  $\mu$ AUTOLAB. O filme utilizado como eletrodo de trabalho foi posicionado perpendicularmente ao feixe e os espectros coletados na região de 320 a 800 nm.

### 3.12. DETERMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

As determinações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram realizadas por cronoamperometria em um sistema convencional de três eletrodos. Adições sucessivas de alíquotas de 20  $\mu\text{L}$  de uma solução estoque de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram feitas a um tampão fosfato, pH 7,0, sob agitação. O potencial de trabalho foi fixado em 0,0 V (vs. Ag/AgCl) e a faixa de concentração de peróxido de hidrogênio estudada foi de  $5 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  a  $45 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

### 3.13. ESTUDOS ELETROCRÔMICOS

O estudo do comportamento eletrocrômico dos materiais foi realizado em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 acoplado a um potenciostato  $\mu\text{AUTOLAB}$  utilizando uma cela eletroquímica de vidro. O filme utilizado como eletrodo de trabalho foi posicionado perpendicularmente ao feixe, sendo um fio de platina e um eletrodo Ag/AgCl ( $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) utilizados como eletrodos auxiliar e de referência, respectivamente. As medidas foram realizadas em eletrólito de suporte, KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,00. Para estudos de estabilidade, foram aplicados potenciais alternados de 0,0 e 0,4 V em intervalos de 40 segundos, num total de 250 ciclos. A transmitância em 550 nm foi medida ao longo do tempo. Para estudos de memória ótica, o mesmo sistema de cela e três eletrodos foi utilizado. O potencial escolhido foi aplicado por 100 segundos sendo então cessado o estímulo eletroquímico. A transmitância em 550 nm foi medida ao longo de 2 h.

Um esquema geral de todo o trabalho desenvolvido está representado na Figura 20. Em cinza claro estão representadas as etapas já desenvolvidas no grupo, que não precisaram ser otimizadas.

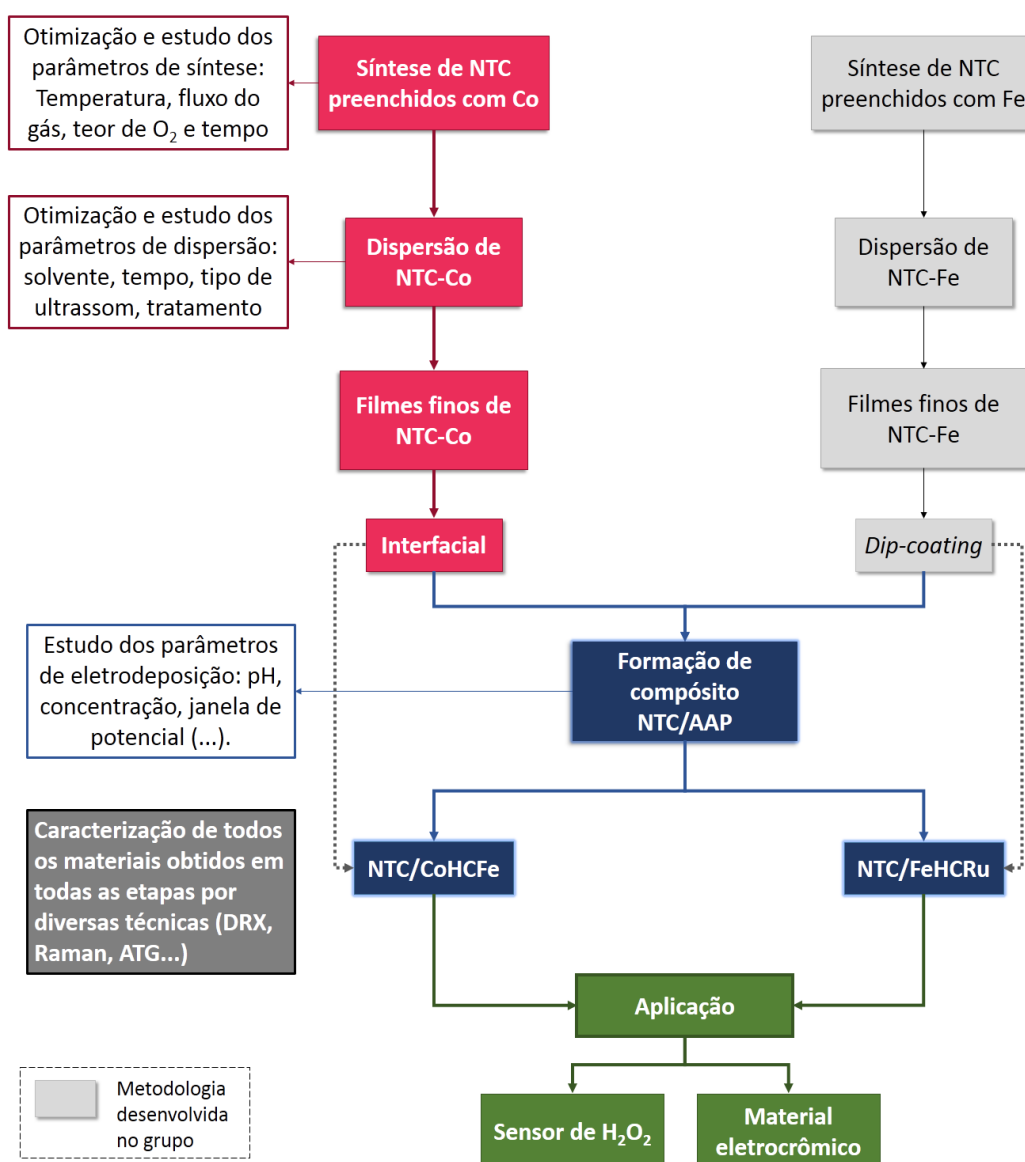


Figura 20: Fluxograma simplificado do trabalho desenvolvido.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO A PARTIR DO COBALTOCENO

Visando a obtenção de nanotubos de carbono preenchidos com espécies de cobalto (cobalto metálico e óxidos de cobalto), de forma similar ao processo de formação de NTCs preenchidos com ferro pela pirólise de ferroceno, a síntese pelo método CVD com a pirólise de cobaltoceno teve que ser inicialmente otimizada.

A discussão relacionada a todas as amostras será apresentada de forma conjunta, divididas por técnicas de caracterização, e os efeitos das variáveis de síntese serão discutidos quando necessário. Apesar de identificadas por síntese e região do forno, as mesmas cores nos gráficos foram utilizadas para amostras de mesma região, sendo F1 preto, F2 vermelho, RM azul, F2b verde e SA rosa. Quando não apresentado o dado referente a alguma região, significa que não houve formação de sólido nesta região para determinada síntese.

#### 4.1.1. Difratometria de raios X

A Figura 21 apresenta os difratogramas de raios X das amostras obtidas em todas as sínteses. Em todos os difratogramas é possível observar picos em  $44,13^\circ$ ,  $51,34^\circ$  e  $75,88^\circ$  atribuídos aos planos (111), (200) e (220), respectivamente, característicos de cobalto metálico com estrutura cfc.<sup>[178]</sup> Este dado é bastante interessante, uma vez que cobalto metálico cfc só é estável acima de  $450^\circ\text{C}$ ,<sup>[179]</sup> sugerindo que as espécies estão, de alguma forma, estabilizadas nas amostras. É reportado que o encapsulamento das partículas metálicas por cascas de carbono impede a transformação da fase cfc para a fase mais estável, hexagonal, durante o processo de resfriamento, estabilizando-as mesmo à temperatura ambiente.<sup>[180]</sup> Este é um indicativo de que as espécies metálicas, independentemente da amostra, não estão livres, mas sim recobertas por alguma forma de carbono. Uma vez que todas as amostras apresentam esses picos, os difratogramas foram normalizados a partir do pico em  $44,13^\circ$ .

Algumas amostras apresentam também alguns picos referentes ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , mesmo nas sínteses que utilizaram do sistema de desaeração (menor teor de  $\text{O}_2$ ), mostrando que mesmo com o seu uso, o sistema não está livre da presença de oxigênio. O  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é mais observado na região F1 das sínteses, indicando que as

temperaturas mais baixas do forno favorecem a oxidação do precursor metálico, e que o  $O_2$  presente no meio é consumido já na região F1, não sendo carregado para a segunda região do forno.

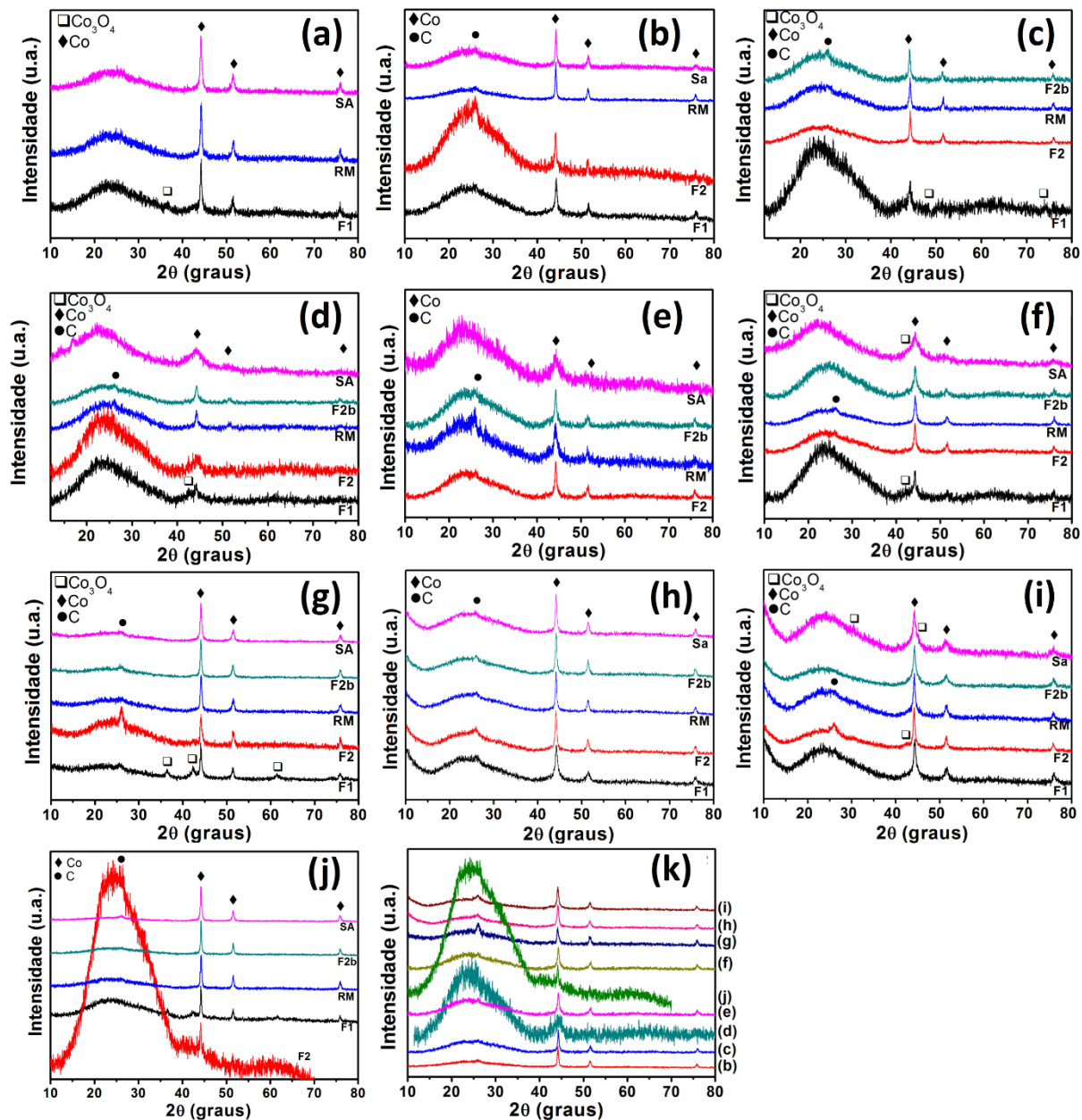


Figura 21: Difratomogramas de raios X das amostras das sínteses NCo900120' (a), NCo1000 (b), NCo800 (c), NCo700 (d), NCo700ss (e), NCo700ss- (f), NCo900ss (g), NCo900ss5' (h), NCo900ss2' (i), NCo900ssAl (j) e difratogramas da região F2 de todas as sínteses (k).

A presença de carbono é caracterizada pelo pico em torno de  $26,0^\circ$ , atribuído ao plano (002) de estruturas gráficas. Percebem-se dois comportamentos distintos nas amostras: enquanto para parte das amostras obtidas na segunda região (F2 e RM), o pico característico em  $26,0^\circ$  é observado, em outras amostras existe um halo

alargado nesta região. Esse alargamento é característico de carbonos desordenados, estruturalmente heterogêneos. Maiores informações a respeito da estrutura gráfica a partir desse halo, como tamanho de cristalito e distância interplanar, são difíceis de serem obtidos uma vez que ocorre contribuição do halo do vidro (do porta amostras) na mesma região.<sup>[181]</sup> Assim como o pico fino em 26,0 ocorre majoritariamente nas amostras obtidas nas áreas internas da RT<sub>2</sub>, o halo se apresenta principalmente nas amostras das regiões F1 e SA, regiões de menores temperaturas na síntese, mostrando que temperaturas baixas não são favoráveis à organização do carbono e consequente formação de NTCs.

Comparando-se as amostras obtidas com menor e maior teor de O<sub>2</sub>, percebe-se que a presença de um pico definido em 26,0° é mais evidente para a maioria das amostras onde o teor de O<sub>2</sub> é maior. Ao se comparar as amostras das sínteses NCo700 e NCo700ss (Figura 21d e e), por exemplo, este comportamento é bastante claro, onde todas as amostras da região 2 do forno (F2, RM e F2b) têm a relação C(002)/Co(111) aumentada com o aumento de O<sub>2</sub>. Carbonos amorfos, ou de baixa organização estrutural, são oxidados mais facilmente que outras formas organizadas de carbono, de maior estabilidade térmica. Na síntese de NTCs pelo método CVD, já foi observado que baixas concentrações de oxigênio e/ou água podem auxiliar na oxidação e remoção de carbonos amorfos formados durante a síntese. A eliminação dessas formas de carbono renova a superfície do catalisador, que fica novamente disponível para continuar o crescimento de NTCs (Figura 7).<sup>[182, 183]</sup> Dessa forma, pequenas quantidades de O<sub>2</sub> favorecem a síntese de carbonos estruturalmente organizados, de hibridização sp<sup>2</sup>, levando ao aparecimento do pico referente ao plano (002). Na ausência de O<sub>2</sub> (ou baixa concentração), a estabilidade das formas de carbono aumenta, dessa forma, são necessárias temperaturas mais altas para ocorrer o mesmo efeito de reativação do catalisador. Isso pode ser observado nas amostras com baixo teor de O<sub>2</sub> (Figura 21b,c e d), onde o pico referente ao plano (002) se intensifica a medida que a temperatura do forno aumenta.

#### 4.1.2. Espectroscopia Raman

Na Figura 22 estão apresentados os espectros Raman de todas as amostras, obtidos com o laser de excitação em 514,5 nm. Bandas características de materiais carbonáceos são observadas em todas as amostras.

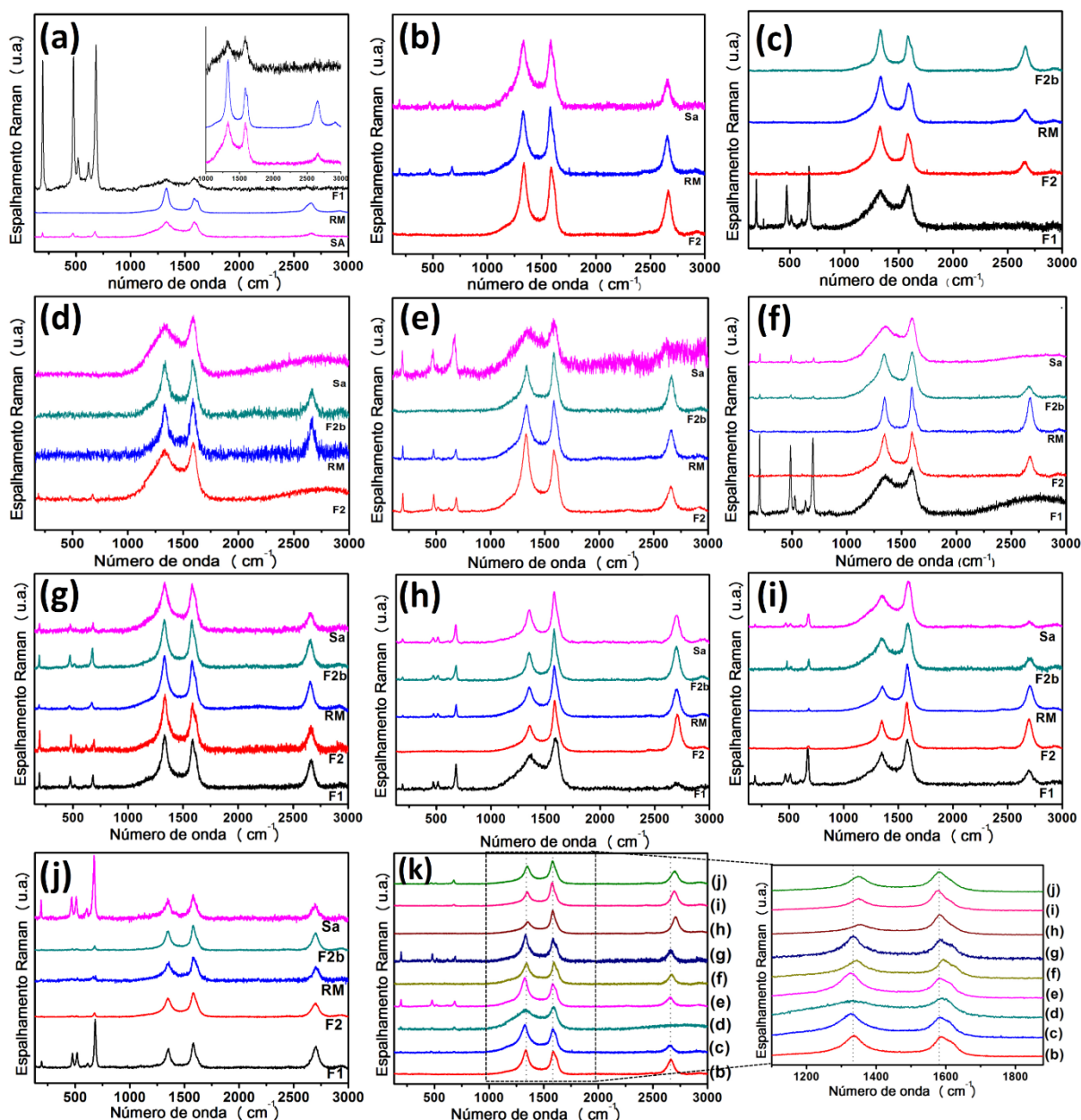


Figura 22: Espectros Raman das amostras das sínteses NCo900120' (a), NCo1000(b), NCo800 (c), NCo700 (d), NCo700ss (e), NCo700ss- (f), NCo900ss (g), NCo900ss5' (h), NCo900ss2' (i), NCo900ssAl (j). Espectros da região F2 de todas as sínteses, com um aumento na faixa de 1100 a 1850  $\text{cm}^{-1}$ (k).

A banda centrada em aproximadamente  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , conhecida como banda G, está relacionada com o modo vibracional de primeira ordem  $E_{2g}$ , referente ao estiramento C-C das estruturas no plano das folhas. O grau de grafitização da amostra também é obtido a partir desta banda; quando deslocada para maiores números de onda, há um menor grau de grafitização, enquanto que o alargamento desta banda indica maior heterogeneidade e desordem estrutural. Esse alargamento pode ser



melhor observado para amostras da região F1 e SA (Figura 21a,c,f entre outros), evidenciando amostras menos organizadas, corroborando com os dados observados por DRX.

A segunda banda característica, centrada em aproximadamente  $1330\text{ cm}^{-1}$ , é a banda D, que aparece devido à presença de defeitos na rede hexagonal do grafeno. Esses defeitos estão principalmente relacionados às bordas do material, que apresentam ligações incompletas ou presença de ligações  $\text{sp}^3$ . Esse efeito de borda e presença de defeitos, acarreta numa perda de simetria da estrutura nessas regiões, fazendo com que novos modos de vibração se tornem ativos no Raman, ocasionando o aparecimento da banda D.<sup>[184, 185]</sup>

Devido à grande área superficial de estruturas nanométricas, a banda D é bastante característica desses materiais, uma vez que a superfície, de um modo geral, é bastante defeituosa e desordenada. Assim sendo, a banda D muitas vezes indica a presença de materiais de tamanho reduzido e/ou defeituosos. É reportado também que a presença de NTCs alinhados ocasiona um aumento significativo da banda D.<sup>[186, 187]</sup> Várias amostras também apresentam um ombro na banda G, centrado em torno de  $1618\text{ cm}^{-1}$ . Essa banda, chamada D', indica a presença de defeitos na estrutura gráfica, de hibridização  $\text{sp}^2$ .<sup>[185]</sup>

Em várias amostras ainda é possível observar uma terceira banda centrada em aproximadamente  $2700\text{ cm}^{-1}$ . Essa banda, chamada de banda G' ou 2D, é gerada por um espalhamento Raman de segunda ordem e associada a um sobretom da banda D, característica de materiais gráficos e se relaciona à organização no plano bidimensional do grafeno. Em NTCs, essa banda é bastante evidente e se apresenta com altas intensidades, geralmente deslocadas para números de onda um pouco menores quando comparadas com o grafite.<sup>[185]</sup> Para materiais bastante amorfos, que não possuem esse tipo de organização estrutural no plano, ocorre a ausência dessa banda, como é o caso de algumas amostras das regiões F1 e SA (Figura 22a,c,f).

Além das bandas relacionadas às espécies carbonáceas, a grande maioria dos espectros apresenta bandas em torno de 191, 471, 513, 610 e  $675\text{ cm}^{-1}$ . De acordo com a literatura,<sup>[188]</sup> o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  apresenta bandas características centradas em 194, 482, 521, 618 e  $691\text{ cm}^{-1}$ , podendo as bandas das amostras serem atribuídas a esse composto. O deslocamento das bandas para o vermelho (*red-shift*), pode estar associado a efeitos de temperatura devido à incidência do laser, observados para

óxidos metálicos não só de cobalto mas também de ferro,<sup>[189, 190]</sup> além de efeitos de confinamento, por estas estruturas estarem confinadas dentro de regiões nanométricas das espécies gráficas, como será discutido adiante. Apesar dessas bandas serem bem mais recorrentes nas sínteses com maior teor de O<sub>2</sub>, ainda é possível observar essas espécies nas sínteses que utilizam do sistema de desaeração, assim como observado no DRX. A oxidação das espécies metálicas, nesse caso, pode ser proveniente não só do resquício de O<sub>2</sub> presente no gás de arraste, mas também devido à alta reatividade do cobaltoceno com o ar, ocorrendo sua oxidação durante o processo de montagem e purga.<sup>[176]</sup> De forma geral, observam-se as bandas de óxidos metálicos principalmente nas regiões F1 e SA (Figura 22c,f-j). Os espectros das amostras obtidas nessas regiões também apresentam bandas referentes a espécies de carbono de baixa organização gráfica e com alto teor de defeitos e estruturas sp<sup>3</sup>, caracterizados pela ausência da banda G' e alargamento intenso da banda D. Assim como observado na DRX, conclui-se que regiões de menores temperaturas, como são as regiões F1 e SA, não favorecem a formação de carbonos organizados e de hibridização sp<sup>2</sup>. Isso pode estar associado também à oxidação precoce das espécies metálicas, que se tornam inativas para catalisar o crescimento de NTCs.

#### 4.1.3. Análise termogravimétrica

As amostras também foram caracterizadas por análise termogravimétrica (ATG) e as curvas estão apresentadas na Figura 23. Apesar das técnicas de DRX e Raman darem bons indicativos do tipo de estrutura carbonácea presente na amostra, a análise termogravimétrica permite distinguir melhor a presença das diferentes formas de carbono, bem como a presença de partículas metálicas provenientes do catalisador, através da análise dos eventos de perda de massa e da temperatura em que eles ocorrem.

Através das curvas obtidas, foi possível extrair os dados de temperatura dos eventos, bem como a porcentagem de perda de massa e de resíduo, conforme apresentado na Tabela 2. De uma forma geral, o que se percebe é que as amostras das regiões F1 e SA apresentam grande quantidade de carbono com pouca estabilidade térmica, com perdas de massa próximas a 250 °C. Essas temperaturas de decomposição são características de carbono sp<sup>3</sup> ou sp<sup>2</sup> amorfo e

desorganizado.<sup>[191]</sup> Nas amostras obtidas nessas duas regiões, essa perda de massa pode chegar a 50%. Essa grande contribuição (e em alguns casos, a totalidade) de carbono amorfo reflete o que já se havia observado por Raman e DRX.

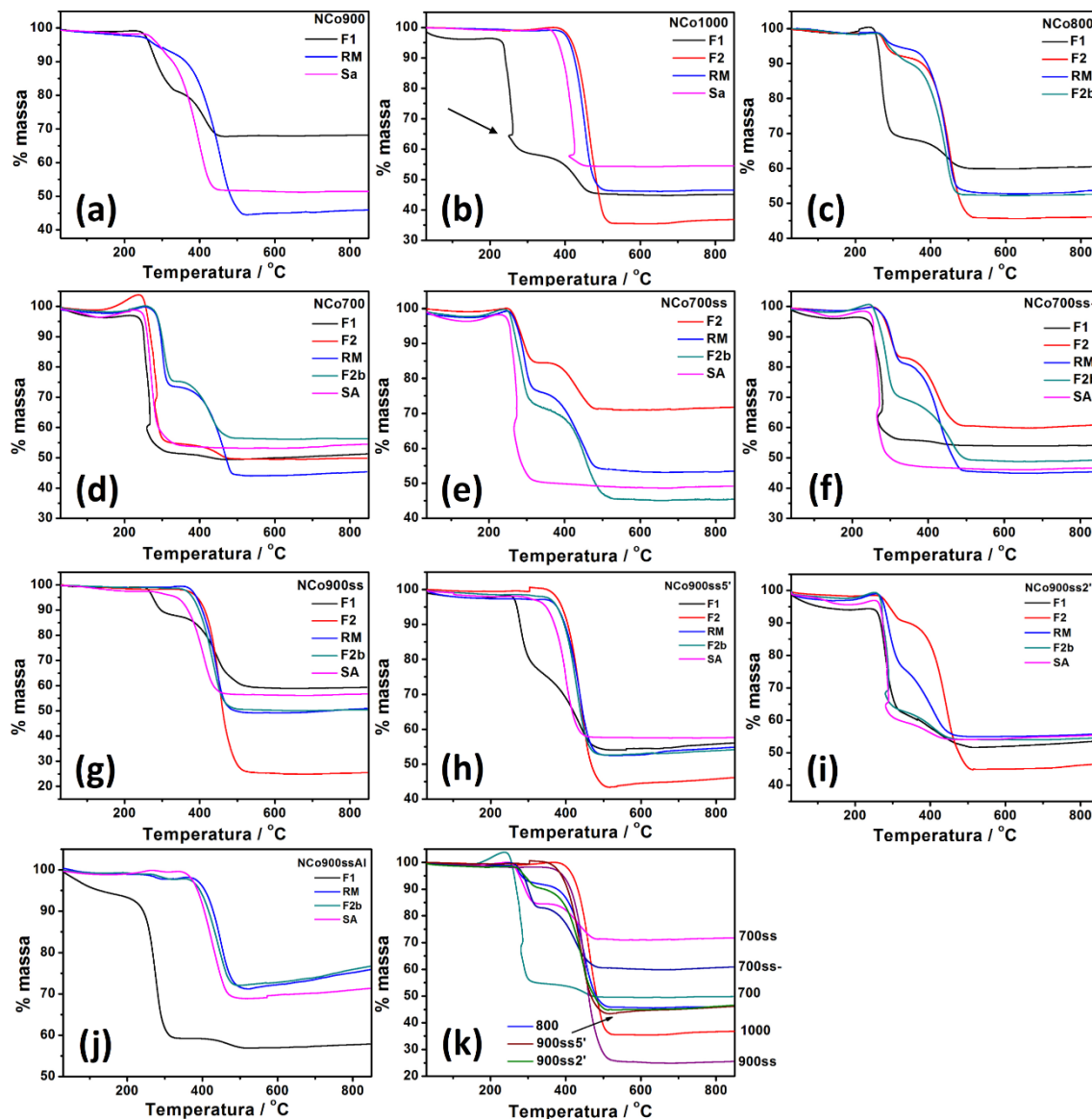


Figura 23: Curvas termogravimétricas das amostras obtidas nas sínteses NCo900120' (a), NCo1000(b), NCo800 (c), NCo700 (d), NCo700ss (e), NCo700ss- (f), NCo900ss (g), NCo900ss5' (h), NCo900ss2' (i), NCo900ssAl (j). Curvas das amostras da região F2 de todas as sínteses (k).

Tabela 2: Dados de perda de massa obtidos através das curvas termogravimétricas.

Síntese	Região	T 1ºevento / °C	% perda	T 2º evento / °C	% perda	T 3º evento / °C	% Resíduo
NCo900	F1	244	18,5	378	13,7	-	63,7
	RM	243	6,7	374	52,6	-	43
	SA	247	10	328	39	-	47,7
NCo1000	F1	229	41,6	364	13	-	42,3
	F2	--	--	410	64,5	-	33,8
	RM			397	52,2	-	43,7
	SA			369	44,5	-	51,5
NCo800	F1	235	32	310	8,0	-	60
	F2	255	8	374	46,3	-	45,7
	RM	257	5,3	368	42,7	-	52
	F2b	256	5,6	293	4,4	360	52
NCo700	F1	225	49	330	1	-	50
	F2	240	45	397	5	-	50
	RM	255	17	367	27	-	45
	F2b	252	15	374	19	-	56
	SA	229	47	-	-	-	53
NCo700ss	F2	250	15,4	376	13,2	-	71,2
	RM	244	24,5	387	21,5	-	54,0
	F2b	240	27,0	396	27,6	-	45,4
	SA	234	49,8	-	-	-	50,2
NCo700ss-	F1	221	44,0	396	2,0	-	53,9
	F2	250	17,0	386	23,9	-	60,5
	RM	254	18,3	389	36,4	-	45,3
	F2b	247	30,0	373	20,9	-	49,1
	SA	240	53,3	-	-	-	46,7
NCo900ss	F1	248	11	371	21	495	58,9
	F2	-	-	390	72,6	-	24,91
	RM	-	-	381	50,1	-	49,3
	F2b	-	-	372	48,1	-	50,05
	SA	268	3,5	330	38,86	-	56,6
NCo900ss5'	F1	257	22,2	324	21,8	-	56,0
	F2	-	-	365	54,1	-	45,9
	RM	-	-	369	47,8	-	52,2
	F2b	284	2,0	361	45,4	-	52,6
	SA	276	3,4	327	39,0	-	57,6
NCo900ss2'	F1	245	30,5	322	10,1	-	53,6
	F2	267	7,3	359	44,1	-	46,3
	RM	260	21,6	324	21,1	-	55,8
	F2b	255	36,4	349	7,3	-	54,1
	SA	253	37,0	347	4,9	-	54,2
NCo900ssAl*	F1	238	33,5	426	2,1	-	56,9
	RM	256	1,2	392	27,0	-	75,8
	F2b	261	1,7	371	26,3	-	76,3
	SA	265	0,5	361	32,4	-	71,2

\*Não foi possível fazer a ATG da amostra F2 da síntese 900ssAl devido à pequena massa gerada

Várias amostras também apresentam eventos de combustão, caracterizada por uma mudança brusca da temperatura, associada ao caráter exotérmico da reação e a uma perda repentina de massa, com um pico bem definido na curva da derivada (conforme assinalado com uma flecha na Figura 23b). Esse efeito é bem conhecido para amostras não purificadas de síntese de nanotubos de carbono, que geralmente apresentam grandes quantidades de catalisador metálico. De fato, observa-se que as amostras onde ocorrem eventos de combustão apresentam altos teores de resíduo metálico, na faixa de 50%. Eventos de combustão geralmente causam desvios da massa residual para menores valores, uma vez que esse fenômeno pode ejetar partículas da amostra para fora do cadinho.<sup>[192, 193]</sup>

Com algumas poucas exceções, as amostras apresentam um alto teor de resíduo, acima de 45% em massa. Esse resíduo está associado tanto às partículas metálicas, quanto aos óxidos de cobalto, uma vez que a decomposição destes é observada somente acima de 870 °C.<sup>[194]</sup> Devido a isso, o efeito da ausência ou presença do sistema de desaeração durante a síntese sobre a quantidade de óxidos metálicos formados não pôde ser realizada.

Além do primeiro evento em 250 °C, outro grande evento de perda de massa ocorre na faixa de 350 a 500 °C, referente a um carbono  $sp^2$  de maior organização estrutural e mais estável termicamente. Esse evento é mais significativo para amostras na RT<sub>2</sub> (F2, RM e F2b), mostrando que as altas temperaturas favorecem a formação de amostras com essa organização. Para várias amostras, porém, esse evento de perda de massa é bastante alargado, acontecendo em uma ampla faixa de temperatura. Esse comportamento indica que na verdade existem mais tipos de estruturas carbonáceas, com estabilidades térmicas próximas, porém diferentes. Esse comportamento é mais evidente em amostras que já possuem um teor significativo de carbono com perda na faixa de 250 °C, como por exemplo amostras das sínteses realizadas a 700 °C (NCo700, NCo700ss e NCo700ss-). Isso mostra que a presença de carbono  $sp^3$  (de menor estabilidade térmica) já é um indicativo de um produto heterogêneo, constituído de uma mistura de diferentes formas de carbono. Como mencionado, esse comportamento é mais observado em amostras sintetizadas em temperaturas mais baixas (700 °C), tanto na presença, quanto na ausência do sistema de desaeração (Figura 23 d,e e f), novamente indicando que temperaturas mais brandas favorecem a formação de carbono estruturalmente mais desordenado. Esse

efeito pode ser bem observado entre as amostras das sínteses NCo700, NCo800 e NCo1000 (Figura 23 b,c e d), onde a proporção de carbono termicamente mais estável aumenta com o aumento da temperatura, indo de 5 % a 64,5 % na região F2 e 25 % a 52,5 % na região RM. O mesmo acontece quando na ausência do sistema de desaeração, onde comparadas as regiões da síntese NCo700ss e NCo900ss, ocorre uma diminuição de carbono amorfo com o aumento da temperatura. Novamente, esses dados corroboram os obtidos por Raman e DRX, que mostram, para essas mesmas amostras, a presença de um carbono mais cristalino, de tamanhos nanométricos e com boa organização estrutural. Considerando este fenômeno, pode-se dizer que as amostras F2 e RM das sínteses NCo1000 e NCo900ss apresentam-se como as amostras de carbono mais puras (considerando outras formas de carbono), organizadas e estáveis.

Uma tendência a ser observada nas diferentes sínteses é a relação entre o segundo evento de perda de massa e o teor de resíduo. Para todas as sínteses, a amostra que tem a maior perda no segundo evento é aquela que apresenta o menor teor de resíduo, tais como amostras F2 das sínteses NCo1000, NCo800 e NCo900ss, ou RM das sínteses NCo700 e NCo700ss-, entre outros. Isso indica que, apesar da partícula metálica ser necessária para catalisar a formação de carbono  $sp^2$ , existe uma proporção ótima entre carbono e espécie metálica para que isso ocorra.

O efeito do tempo de síntese também pode ser observado através da comparação das amostras de NCo900ss, NCo900ss5' e NCo900ss2'. É possível perceber uma diminuição significativa da proporção de carbono menos estável quando o tempo de síntese é aumentado de 2 para 5 minutos, mostrando que os minutos iniciais de síntese são bastante críticos no tipo de carbono/amostra formada. Com exceção da amostra da região F2, não se observam alterações contrastantes entre as amostras de 5 e 30 minutos, seja nas proporções dos diferentes carbonos, seja no teor do resíduo. O que se nota, porém, é um aumento de 15 a 20 °C na estabilidade térmica do segundo evento de perda de massa. Se analisarmos os espectros Raman dessas amostras, observamos que a principal diferença entre elas é a relação  $I_D/I_G$ , que aumenta passando de 5 para 30 minutos de síntese. Avaliando ainda os difratogramas de raios X das duas sínteses, o que se observa, além do aparecimento de óxidos metálicos na região F1, é o aumento da intensidade do pico relacionado ao plano (002) do grafite (aumento da relação  $C(002)/Co(111)$ ). Tudo isso considerado,

pode-se dizer que um aumento no tempo de síntese de 5 para 30 minutos (realizadas nas mesmas condições) leva a algum aumento da organização do material grafítico formado, ocasionando um leve incremento na estabilidade térmica, bem como um crescimento no pico (002) devido à maior cristalinidade do material gerada pela organização estrutural. Uma vez que tanto o DRX quanto a ATG indicam a presença de estruturas grafíticas estáveis e organizadas, o aumento na intensidade da banda D no espectro Raman deve ser associado a algum fenômeno de borda do que exatamente um maior teor de defeitos ou estruturas  $sp^3$ . Um aumento de NTCs, seja na quantidade ou no crescimento dos já existentes, bem como um (maior) alinhamento de NTCs formados com maior tempo de síntese, poderia explicar o comportamento observado. Caracterizações de NTCs alinhados vem mostrando características semelhantes às descritas aqui, como o aumento na intensidade da banda D.<sup>[186, 195]</sup>

Outro comportamento a ser destacado nas curvas de perda de massa são as amostras obtidas na região F2. Em todas as sínteses, as amostras obtidas nessa região tem seu comportamento destacado seja pela maior estabilidade térmica, maior ou menor teor de resíduo ou proporção entre as formas de carbono. Isso indica que a região F2 é influenciada de maneira bastante diferenciada (em relação à outras regiões do tubo) pela variação dos parâmetros de síntese. De fato, pelo gráfico da sobreposição das curvas da região F2 das diferentes sínteses (Figura 23k), é possível observar claramente os efeitos dos parâmetros de síntese, como temperatura ou tempo, discutidos até aqui.

#### 4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura

Todas as amostras obtidas também foram caracterizadas por imagens de MEV, conforme mostrado nas Figuras 24-34, onde a morfologia dos materiais formados pode ser observada. As imagens apresentadas são representativas das amostras, uma vez que diversas imagens foram coletadas. Em algumas amostras, o detector de elétrons retroespalhados (*backscattering*) foi utilizado, onde é possível diferenciar os materiais pelos diferentes contrastes, provenientes das diferenças de número atômico (mais claro quanto maior densidade eletrônica), como na Figura 26f e Figura 33b, por exemplo.

Várias amostras apresentam uma grande mistura de materiais, seja de partículas de carbono puro, placas de misturas de espécies de carbonos e espécies

metálicas, estruturas do tipo *core-shell* ou NTCs. Primeiramente, o que se pode constatar é que, independentemente da síntese, as amostras das regiões F1 e SA não apresentam qualquer indício da presença de NTCs, sendo constituídas majoritariamente por estruturas desorganizadas e heterogêneas de diferentes formas de carbono recobrindo partículas metálicas de diferentes tamanho (Figura 24a, Figura 25a, Figura 26e,f, Figura 30a,f entre outros). Isso é coerente com as demais técnicas de caracterização que já previam amostras com estas características.

Observa-se que, na presença do sistema de desaeração, menores temperaturas favoreceram a formação de NTCs, como apresentado na imagem da região RM da síntese NCo700 (Figura 28e,f). A ausência de NTCs na síntese NCo1000, porém, contradiz os dados da curva da ATG, que mostram um material de alta estabilidade térmica. Os espectros Raman bem como as difratometrias destas amostras também não evidenciam a formação de um carbono amorfo. Comparando-se esses dados com as imagens obtidas (Figura 26), observa-se então que os materiais formados se caracterizam por aglomerados de nanoestruturas homogêneas, que apesar de não serem NTCs, apresentam alto grau de organização estrutural. As altas temperaturas da segunda região do forno, somado ao baixíssimo do teor de oxigênio na síntese podem ser associados à uma possível explicação para esse comportamento. Na ausência de oxigênio, a estabilidade térmica de diferentes formas de carbono aumenta consideravelmente<sup>[196, 197]</sup>, assim sendo, as sínteses realizadas a 700 e 800 °C (NCo700 e NCo800), na ausência de O<sub>2</sub> (nesse caso baixíssimas concentrações), não apresentam as condições necessárias para a eliminação de carbono amorfo (ou outras formas sp<sup>3</sup> e/ou menos estáveis). Isso faz com que apresentem características como eventos de perda de massa em menores temperaturas e menor relação C(002)/Co(111), devido à contribuição das diferentes formas de carbono presentes. Já na síntese realizada à 1000 °C, ocorre a eliminação de carbonos menos estáveis, fazendo com que a amostra seja constituída majoritariamente de um carbono altamente organizado, de hibridização sp<sup>2</sup>, como visto por DRX e ATG.

Apesar da síntese NCo700 apresentar NTCs (Figura 28 d-f), sua proporção em relação a totalidade da amostra ainda é bastante pequena. Como discutido, a presença de pequenas quantidade de O<sub>2</sub> e/ou H<sub>2</sub>O pode favorecer a formação de NTCs através da oxidação de espécies carbonáceas menos estáveis em altas



temperaturas. Isso se torna bastante claro quando comparadas, novamente, as sínteses NCo700 e NCo700ss (Figura 28 e 29, respectivamente), onde a última apresenta NTCs em todas as regiões da RT<sub>2</sub>, com destaque para a região F2b, constituída de diversas placas recobertas por NTCs. Apesar da maior formação de NTCs (porém não exatamente significativa), o fato de grande parte dos NTCs desta síntese terem sido formados próximos da região de saída do forno, torna-a passível de irreprodutibilidade, uma vez que as temperaturas nesta região são pouco controláveis.

Como uma alternativa a síntese NCo700ss, a síntese NCo700ss-, com menor fluxo do gás de arraste, teria como proposta trazer a formação dos NTCs para regiões mais internas, como RM e F2. A diminuição do fluxo, porém, não favoreceu a formação de NTCs nas mesmas proporções observadas para a síntese com maior fluxo. Apesar da formação dos NTCs na síntese NCo700ss- ter, de fato, ocorrido em regiões mais internas (RM, Figura 25c), a quantidade formada foi quase insignificante. Além disso, os NTCs formados se mostraram bastante defeituosos. O que se observou na variação do fluxo do gás de arraste, foi que um fluxo muito lento mantém o precursor sublimado na região de baixas temperaturas (F1) por um maior tempo, levando à sua oxidação e inativação. Isso pode ser constatado pela massa de amostra gerada na região F1 para ambas as sínteses. Enquanto a síntese NCo700ss gerou uma massa ínfima de amostra (menor que 2 mg), a síntese NCo700ss- teve uma massa quase 6 vezes maior, de 11,2 mg, na região F1. Considerando que um maior teor de O<sub>2</sub> combinado à maiores temperaturas de síntese favorece a formação de carbonos sp<sup>2</sup> mais puros, como NTCs, conforme discutido previamente, esperaria-se que a síntese NCo900ss se mostrasse promissora na produção de NTCs. De fato, grandes quantidades de NTCs podem ser observadas por toda as amostras da RT<sub>2</sub>, com destaque para a região F2 (Figura 30 c,d). Em várias partes da amostra, tanto da região F2 quanto RM, foi possível observar NTCs dispostos de forma alinhada (Figura 30).

Devido à grande produção de NTCs na síntese NCo900ss, esta foi tomada como rota principal para síntese de NTCs a partir da pirólise do cobaltoceno, sendo parâmetros como substrato e tempo de síntese variados com o intuito de entender o processo de formação e crescimento dos NTCs, discutidos posteriormente.

Tendo como base todas as caracterizações realizadas, as amostras obtidas puderam ser classificadas em materiais constituídos majoritariamente por partículas de carbono e cobalto (C/Co), misturas de NTCs e demais partículas (NTC + C/Co) e majoritariamente NTCs (NTC). A divisão é mostrada na Tabela 3.

Tabela 3: Classificação das amostras das diferentes sínteses com base em seus constituintes.

	C/Co	NTC-Co + C/Co	NTC-Co
<b>NCo900</b>	F1,RM,Sa		
<b>NCo1000</b>	F1,F2,RM,Sa		
<b>NCo800</b>	F1,F2,F2b	RM	
<b>NCo700</b>	F1,F2,Sa	F2b,RM	
<b>NCo700ss</b>	Sa	F2,RM	F2b
<b>NCo700ss-</b>	F1,F2,Sa	RM,F2b	
<b>NCo900ss</b>	F1,Sa	F2b	F2,RM

Analisando de forma geral as amostras assim divididas, percebe-se que a maioria das regiões onde ocorreu grande formação de NTCs, foi aquela que apresentou menor teor de resíduo na ATG, como as amostras F2 de NCo900ss, F2b de NCo700ss, RM de NCo700ss- ou RM de NCo700. O menor teor de resíduo já havia sido relacionado com uma maior proporção de carbono termicamente estável, mostrando novamente que a produção de NTCs depende também da proporção entre carbono e catalisador. Além disso, essas mesmas amostras são aquelas que apresentam a maior relação C(002)/Co(111) nas difratometrias de raios X (dentro das amostras de mesma síntese), indicando maior contribuição de carbono de estrutura gráfica, indo de encontro a formação de NTCs. Não se pode observar nenhuma tendência das bandas referentes ao carbono nos espectros Raman que destacasse a formação de NTCs. Percebeu-se apenas que os espectros das amostras citadas não apresentam bandas de óxidos metálicos tão acentuadas quanto os demais espectros das outras regiões. A exceção clara disto, porém, é a amostra da síntese NCo900ss, que apresentou a maior formação de NTCs, indicando que provavelmente esta não é uma associação válida de indicação da presença de NTCs.

Apesar de boa parte das amostras obtidas não serem constituídas de NTCs, os materiais apresentam alta potencialidade de aplicações futuras. Várias amostras mostraram-se organizadas e com alta estabilidade térmica, algumas delas com estruturas do tipo casca-carão (*core-shell*). Essas estruturas já são bastante conhecidas e aplicadas em diversas áreas como sensores, catalisadores, capacitores,

além de terem diversas aplicações biomédicas. As propriedades catalíticas e magnéticas do cobalto também favorecem estudos e aplicações desses materiais em diferentes campos. Uma vez caracterizadas essas amostras e relacionadas com os parâmetros de síntese, é possível que essas sejam reproduzidas futuramente para tais estudos.

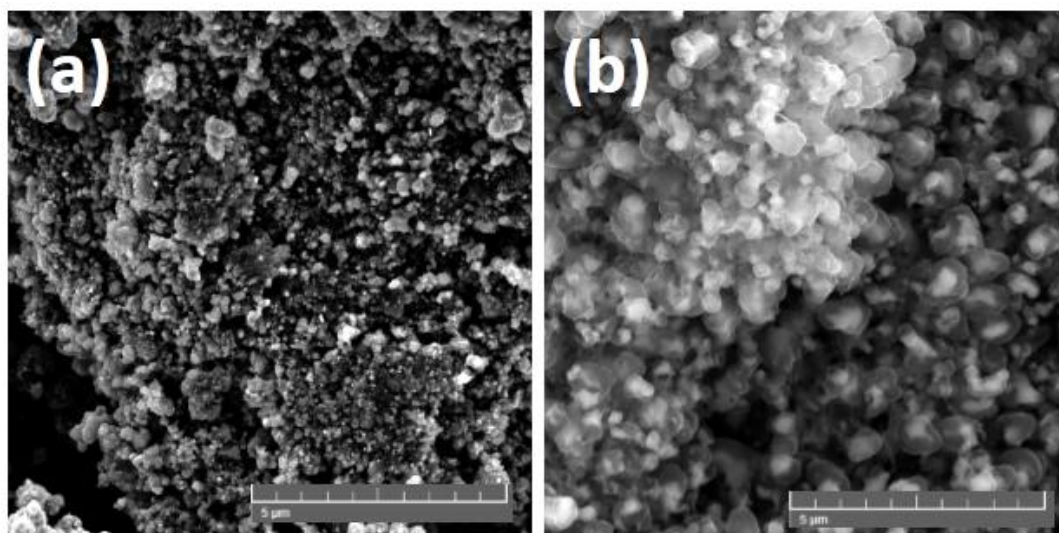


Figura 24: Imagens de MEV da síntese NCo900120' nas regiões F1 (a) e RM (b).

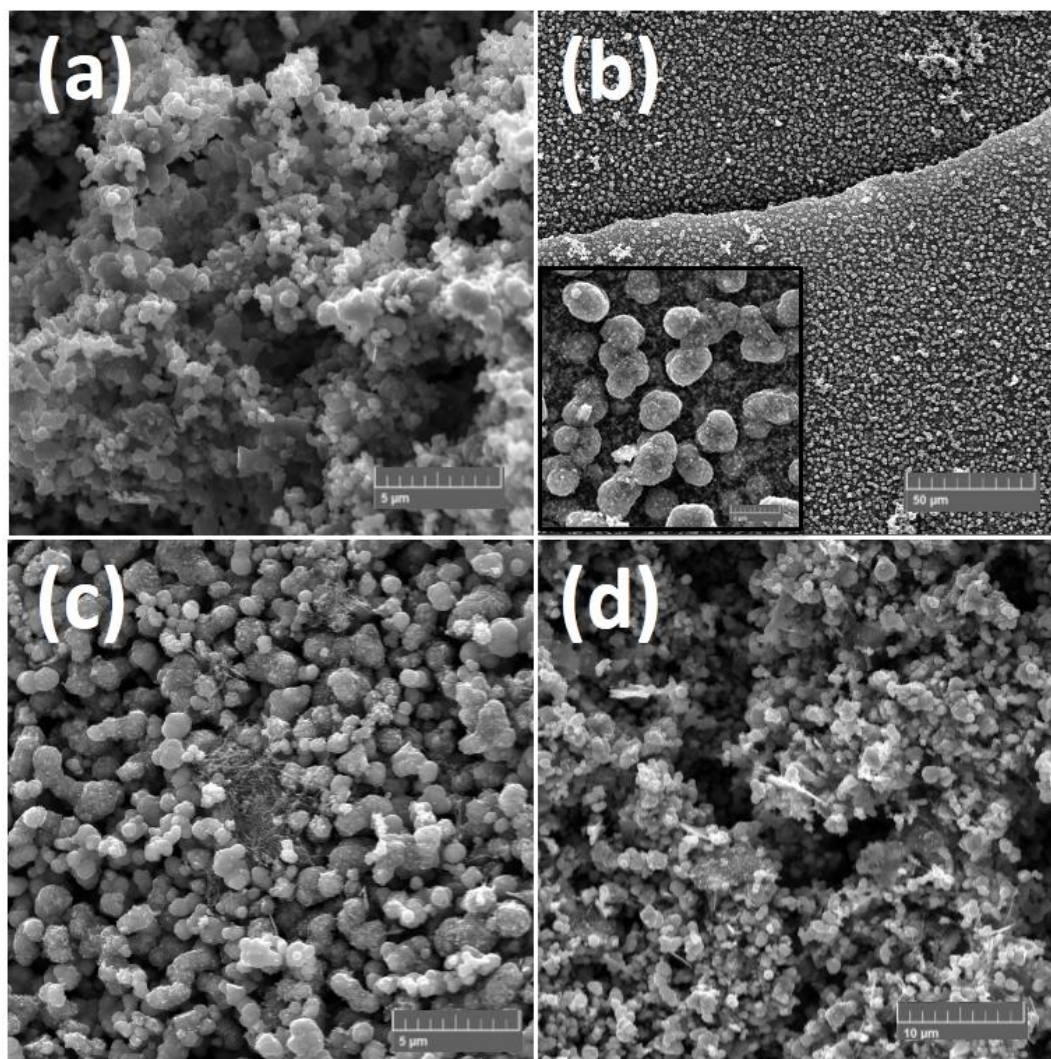


Figura 25: Imagens de MEV da síntese NCo700ss- nas regiões F1 (a), F2 (b, aproximação no detalhe), RM (c) e F2b (d).



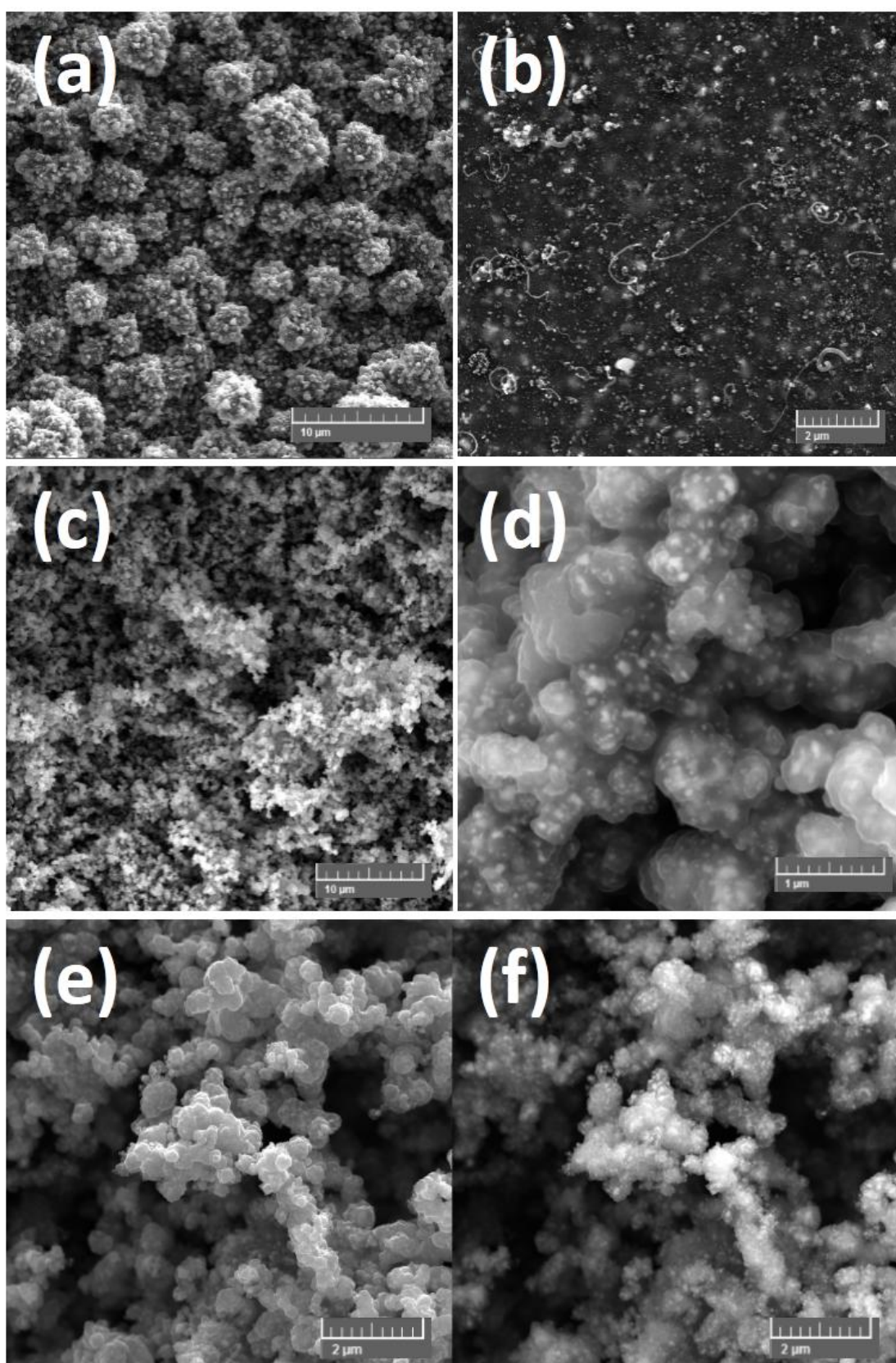


Figura 26: Imagens de MEV da síntese NCo1000 nas regiões F2 (a,b), RM (c,d) e SA, com detector de elétron secundário (e) e retroespalhado (f).

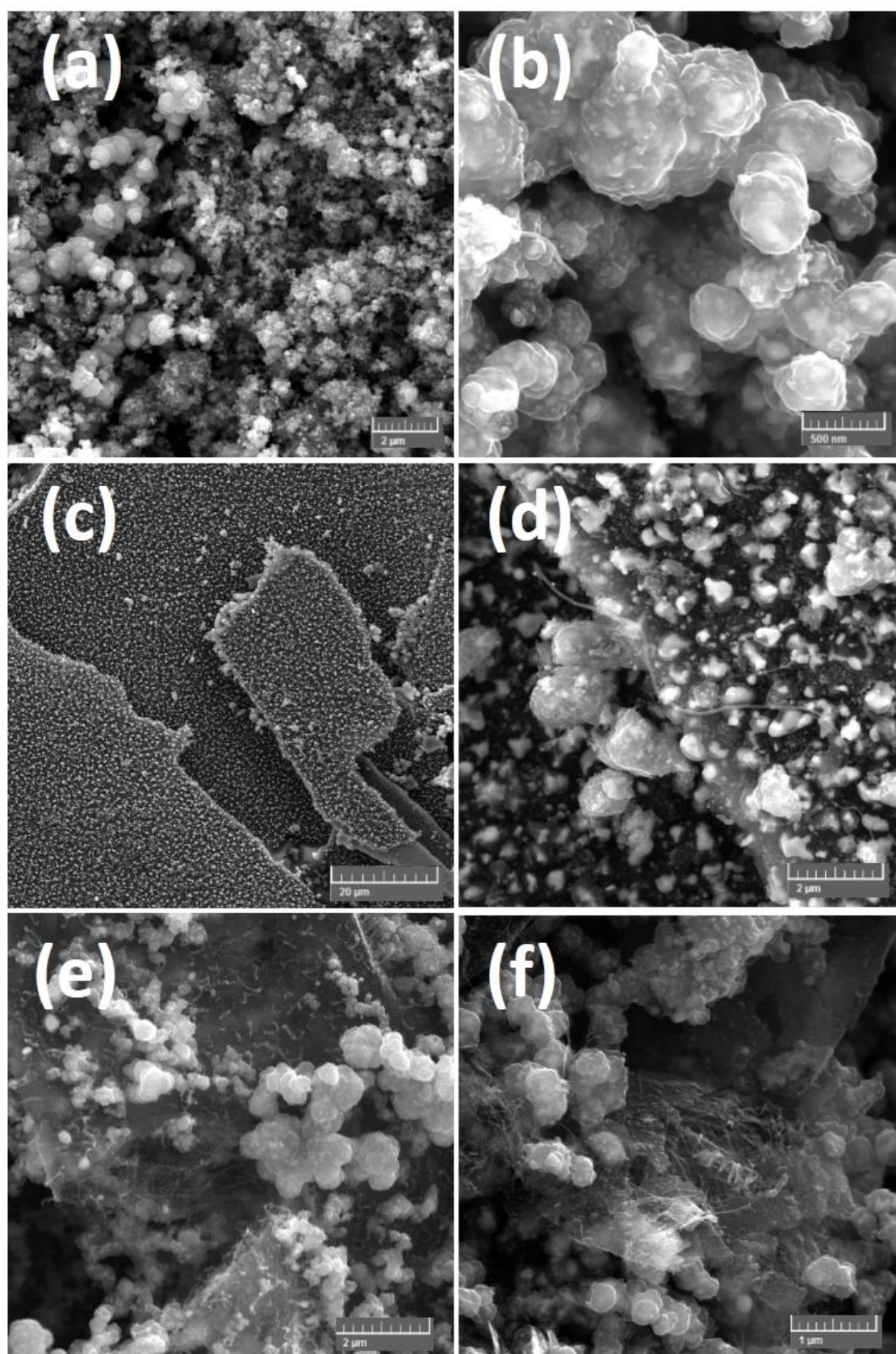


Figura 27: Imagens de MEV da síntese NCo800 nas regiões F1 (a), F2 (c,d), RM (e,f) e F2b (b).



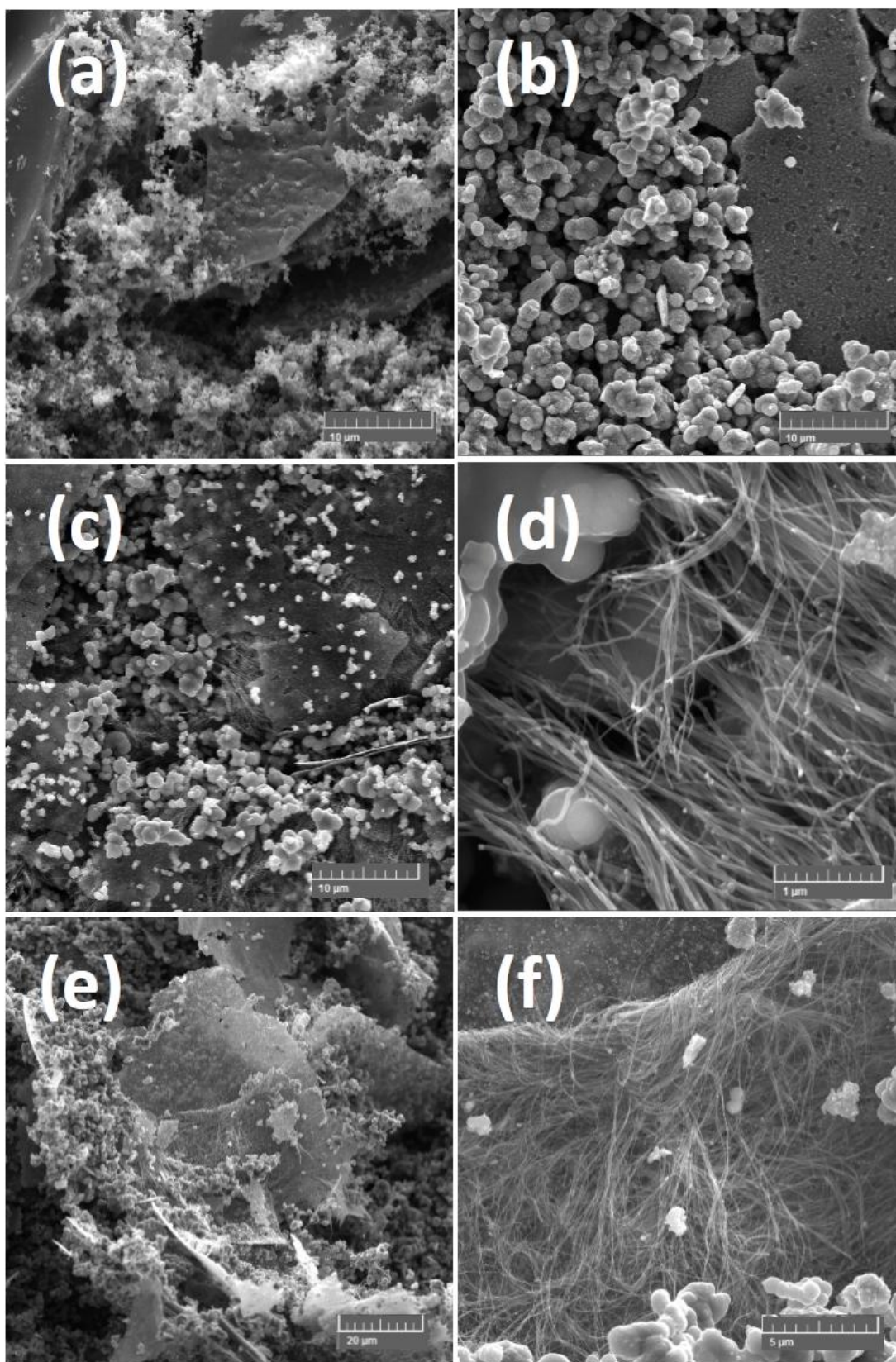


Figura 28: Imagens de MEV da síntese NCo700 nas regiões F1 (a), F2 (b), RM (e,f) e F2b (c-d).

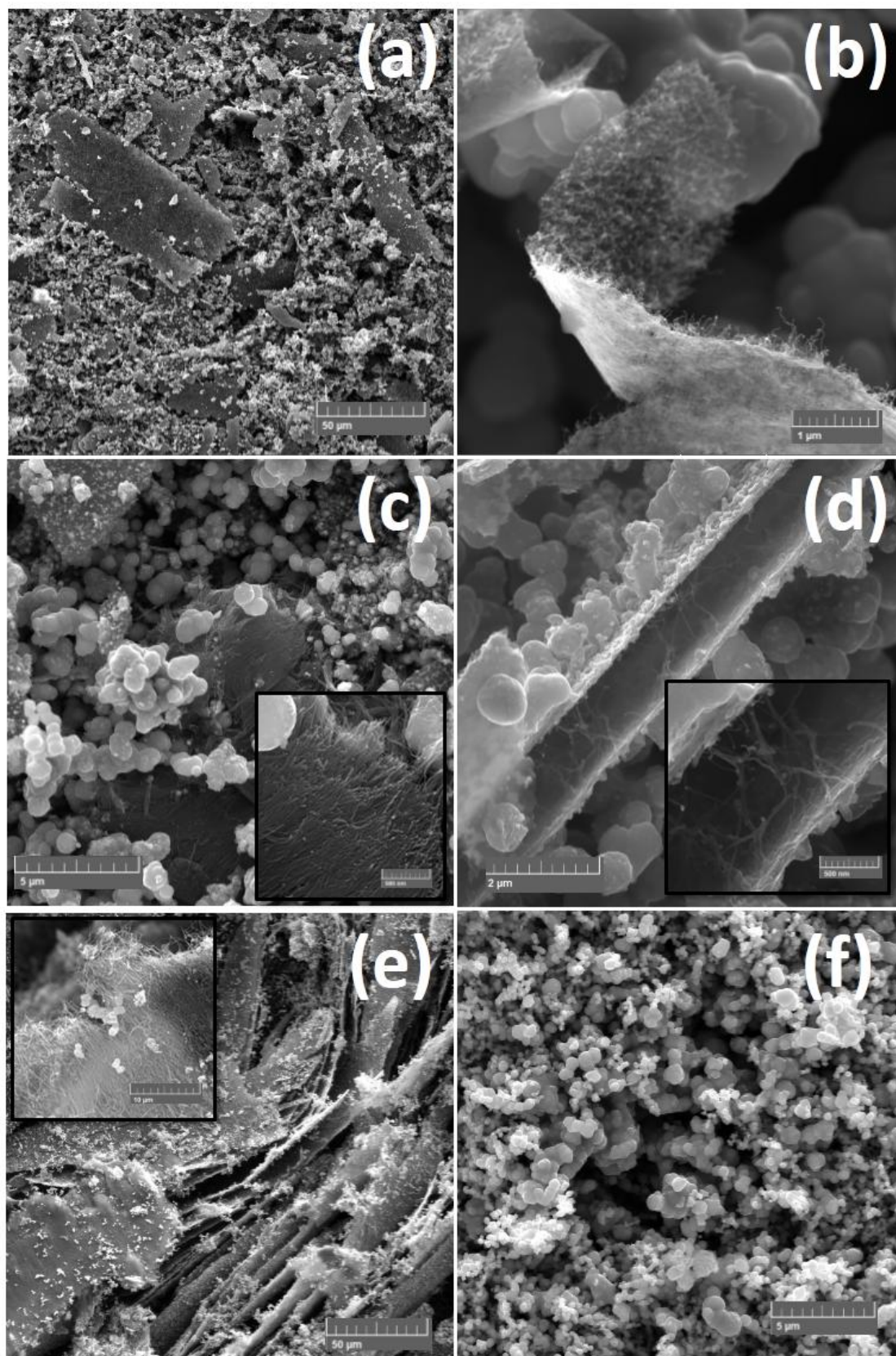


Figura 29: Imagens de MEV da síntese NCo700ss nas regiões F2 (a,b), RM (c,d), F2b (e) e SA (f). Nos detalhes, aproximação das imagens.



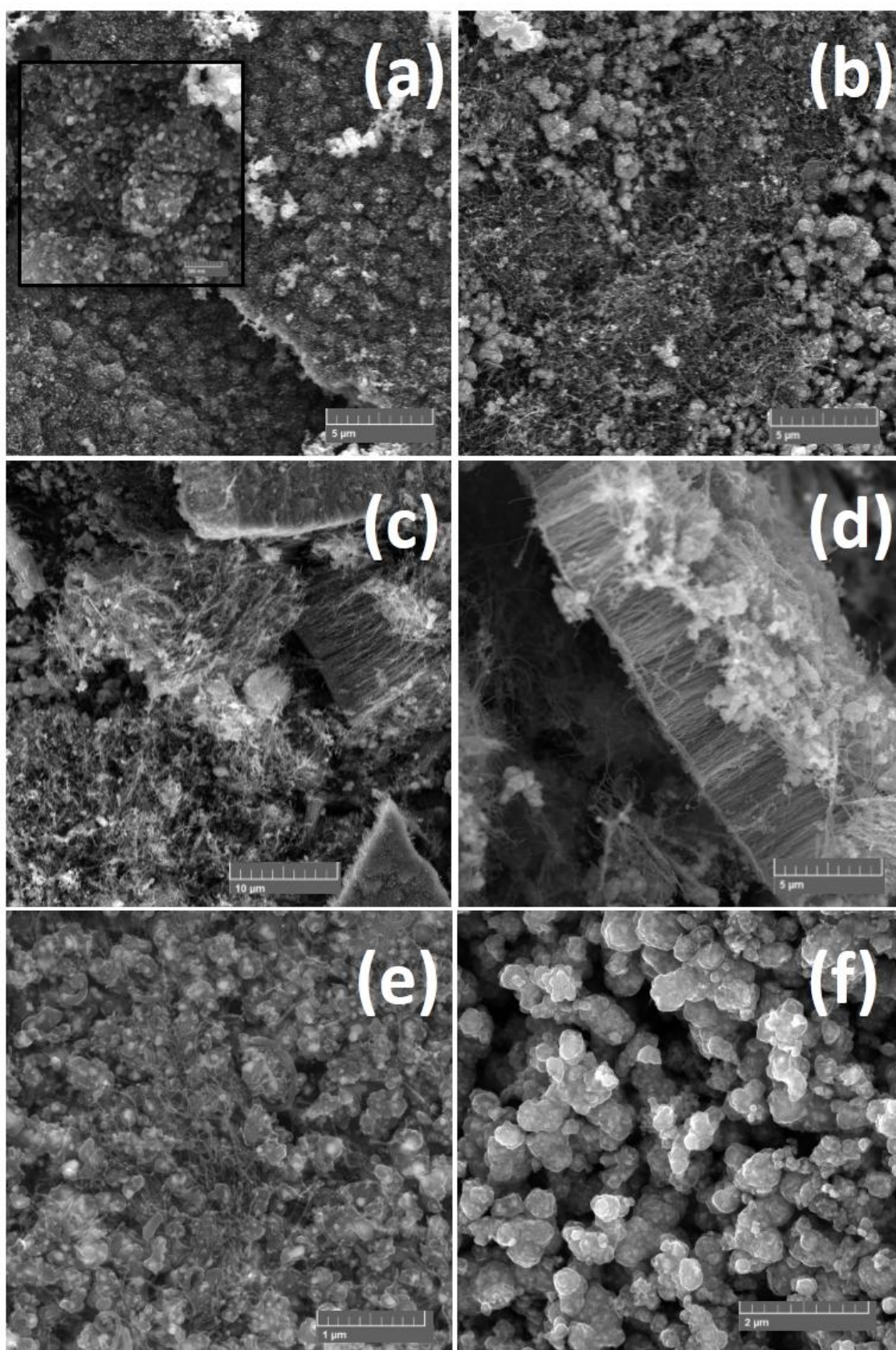


Figura 30: Imagens de MEV da síntese NCo900ss nas regiões F1 (a, aproximação no detalhe), RM (b), F2 (c,d), F2b (e) e SA (f).

#### 4.1.5. Estudo do mecanismo de crescimento dos nanotubos de carbono obtidos pela pirólise do cobaltoceno.

Na tentativa de compreender como os nanotubos de carbono obtidos na síntese NCo900ss são formados, imagens da região F2 foram coletadas diretamente do substrato de crescimento do material. O mesmo foi realizado para as sínteses NCo900ss5', NCo900ss2' e NCo900ssAl (Figura 33-35). Na Figura 31, é possível observar que os NTCs crescem de forma alinhada, perpendicular ao substrato, onde aglomerados de carbono e cobalto recobrem os NTCs como uma capa.

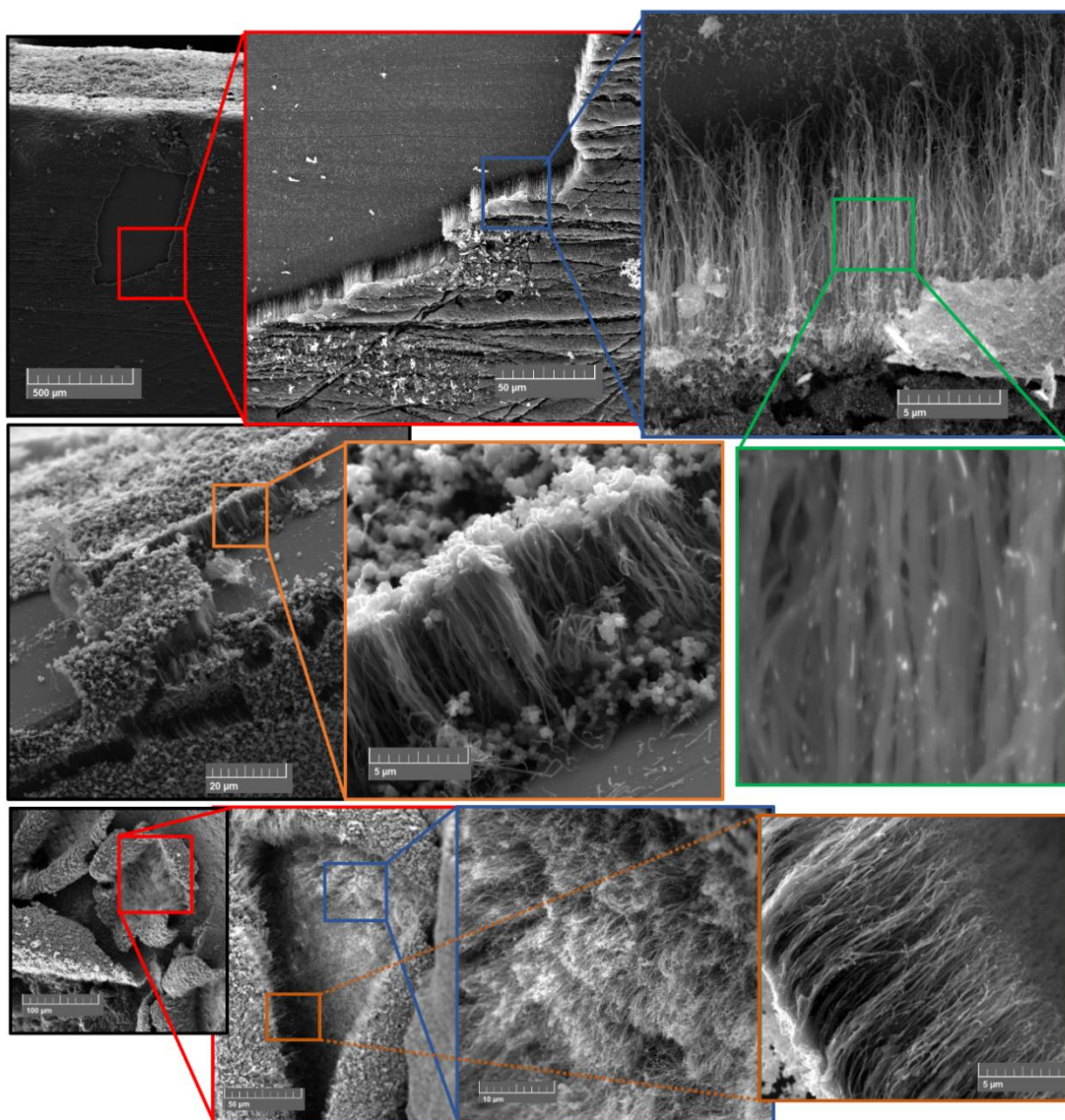


Figura 31: Imagens de MEV da região F2 da síntese NCo900ss, tiradas diretamente do substrato. No detalhe em verde, imagem de elétron retroespalhado.

Através de imagens de elétron retroespalhado (Figura 31 em verde, Figura 32a), também foi possível visualizar o preenchimento dos NTCs por espécies de

cobalto, representadas pelas áreas de alto contraste (claras). Para confirmar o preenchimento, imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas, e espectros de EDS foram obtidos. Pelas imagens, observou-se que os NTCs obtidos foram do tipo multi paredes (MWCNT). A presença de preenchimento metálico dos NTCs bem como outras partículas metálicas também podem ser observadas pelo comportamento do sólido na presença de um ímã, conforme mostrado na fotografia da Figura 32. Através das imagens, pôde-se perceber uma maior afinidade do substrato pelos NTCs do que pela própria partícula metálica, que se apresenta em sua maioria na parte superior dos tubos (Figura 31). Como uma forma de se estudar o mecanismo de crescimento dos NTCs, sínteses com menor tempo de reação (2 e 5 minutos), foram realizadas (Figura 33 e 34, respectivamente). Uma síntese com um substrato de alumina, nas mesmas condições da síntese NCo900ss também foi realizada, a fim de se estudar o tipo de interação entre o catalisador, os NTCs e o substrato. Porém o que se percebeu é que nessa condição, os NTCs praticamente não são formados (Figura 35). Com as diversas imagens obtidas em diferentes regiões do substrato de crescimento das sínteses com diferentes tempos de reação, percebeu-se vários processos de crescimento dos NTCs. A tentativa de explicação para um desses processos está demonstrada através das imagens da Figura 36. A figura é composta por diferentes imagens obtidas das sínteses de 2, 5 e 30 minutos (NCo900ss, 2' e 5'). A imagem na Figura 36a, bem como na Figura 33c, foram obtidas com 2 minutos de síntese, e mostram que primeiramente, ocorre o recobrimento do substrato por pequenas partículas metálicas, recobertas por carbono. Ocorre então uma aglomeração dessas partículas, de forma mais ou menos alinhada, como pode ser visto em (a), (b) e (c). A partir daí as partículas aglomeradas começam a coalescer, dando início a formação de um tubo, conforme (d) e (e). Pode-se perceber que os tubos formados a partir daí, são extensivamente decorados com partículas metálicas, como visto pelo contraste claro das partículas nas imagens. Conforme o coalescência ocorre, as partículas metálicas vão sendo incorporadas nas estrutura do tubo, na forma de preenchimentos descontínuos. Ao final de um maior tempo de síntese, o que se observa são estruturas como as da figura (g), NTCs aproximadamente alinhados, com grande quantidade de espécies metálicas em seu interior, seja na forma de fios, ou partículas dispersas pelas cavidades.



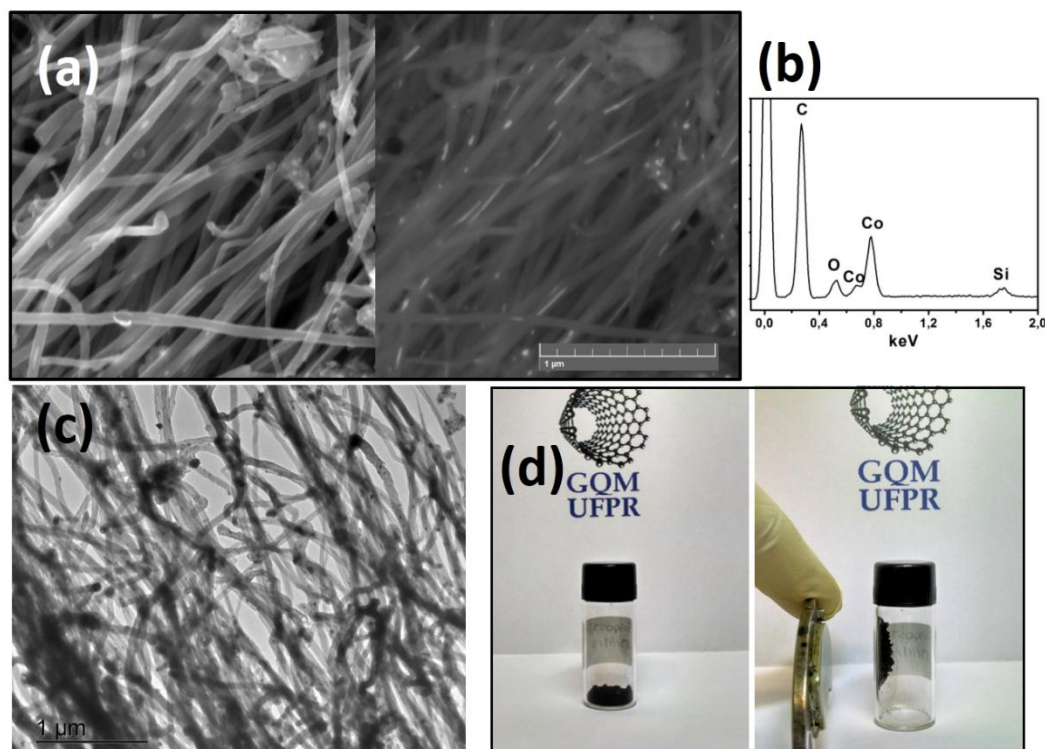


Figura 32: Evidências de preenchimento e presença de espécies de cobalto na amostra de NTC-Co. (a) Imagem de MEV dos NTCs com detector de elétron secundário (esquerda) e retroespalhado (direita). (b) Espectro de EDS. (c) Imagem de MET. (d) Fotografia do sólido de NTC-Co antes (esquerda) e depois (direita) da aproximação de um ímã.

Apesar de existirem algumas propostas de mecanismos que utilizam da aglomeração de partículas para o crescimento de NTCs, nenhuma delas é próxima o suficiente do observado para esta rota de síntese, principalmente no que diz respeito ao crescimento alinhado. Amostras como as apresentadas na Figura 36 podem ser largamente observadas nas sínteses NCo900ss, NCo900ss5' e NCo900ss2'. Enquanto a etapa (a) foi observada apenas na síntese de 2 minutos, as etapas (b) até (f) podem ser encontradas tanto com 2 quanto 5 minutos de síntese, em menor ou maior extensão. O que se percebeu também, é que o crescimento se dá de forma sistemática ao longo do comprimento do substrato de síntese. Enquanto que etapas mais iniciais do processo foram observadas nas regiões do substrato próximo à borda dividida com a região F1, NTCs mais bem formados foram melhor observados na direção contrária do substrato, em direção à região RM, onde as temperaturas são mais elevadas. Na síntese de 30 minutos foi observado majoritariamente estruturas similares à da etapa (g), com NTCs mais definidos, apesar de regiões mais próximas à F1 terem mostrado um comportamento similar à (d-f).

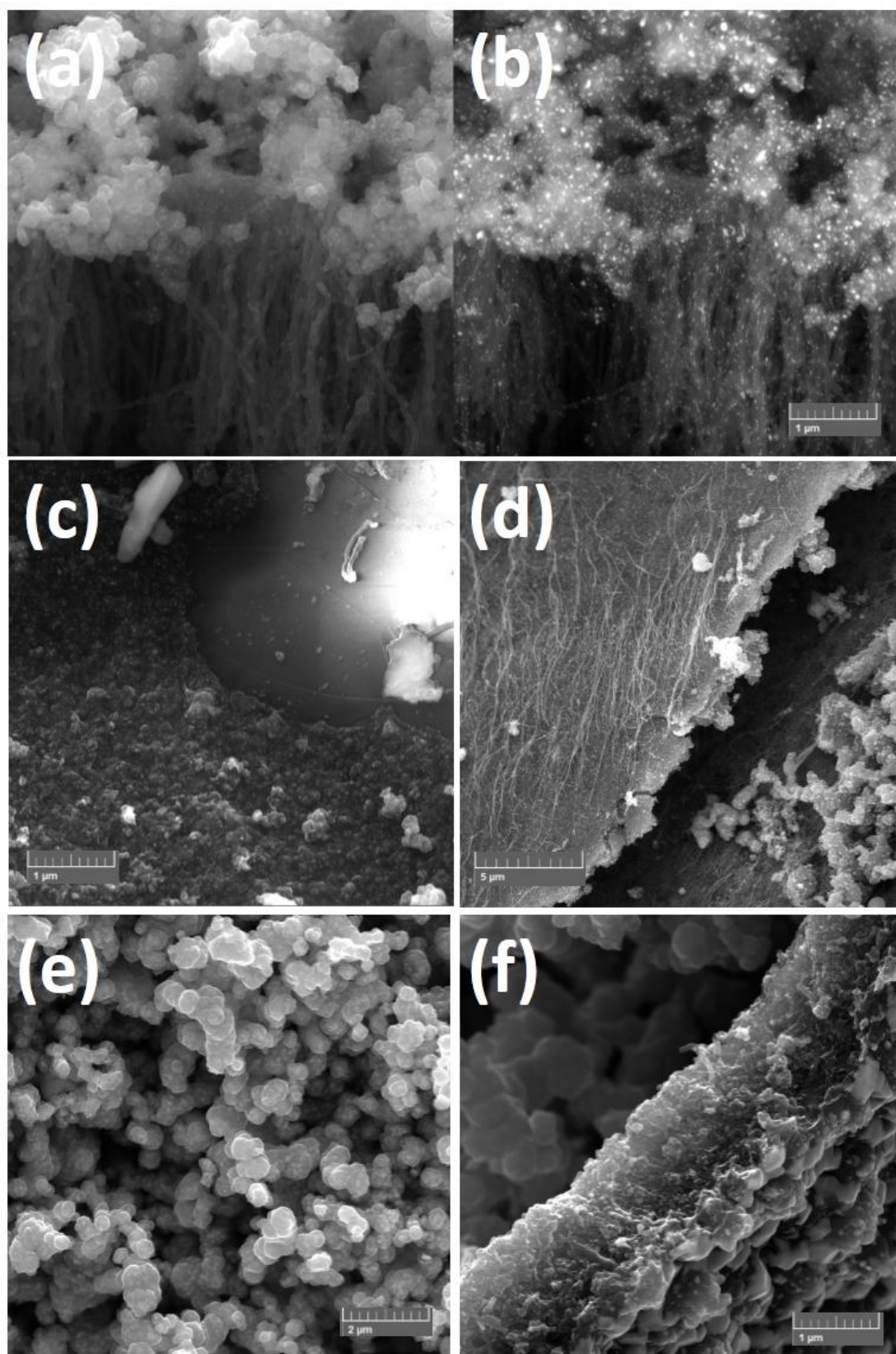


Figura 33: Imagens de MEV da síntese NCo900ss2' nas regiões F2 (elêtron secundário a,c,d, retroespalhado b) e RM (e,f).



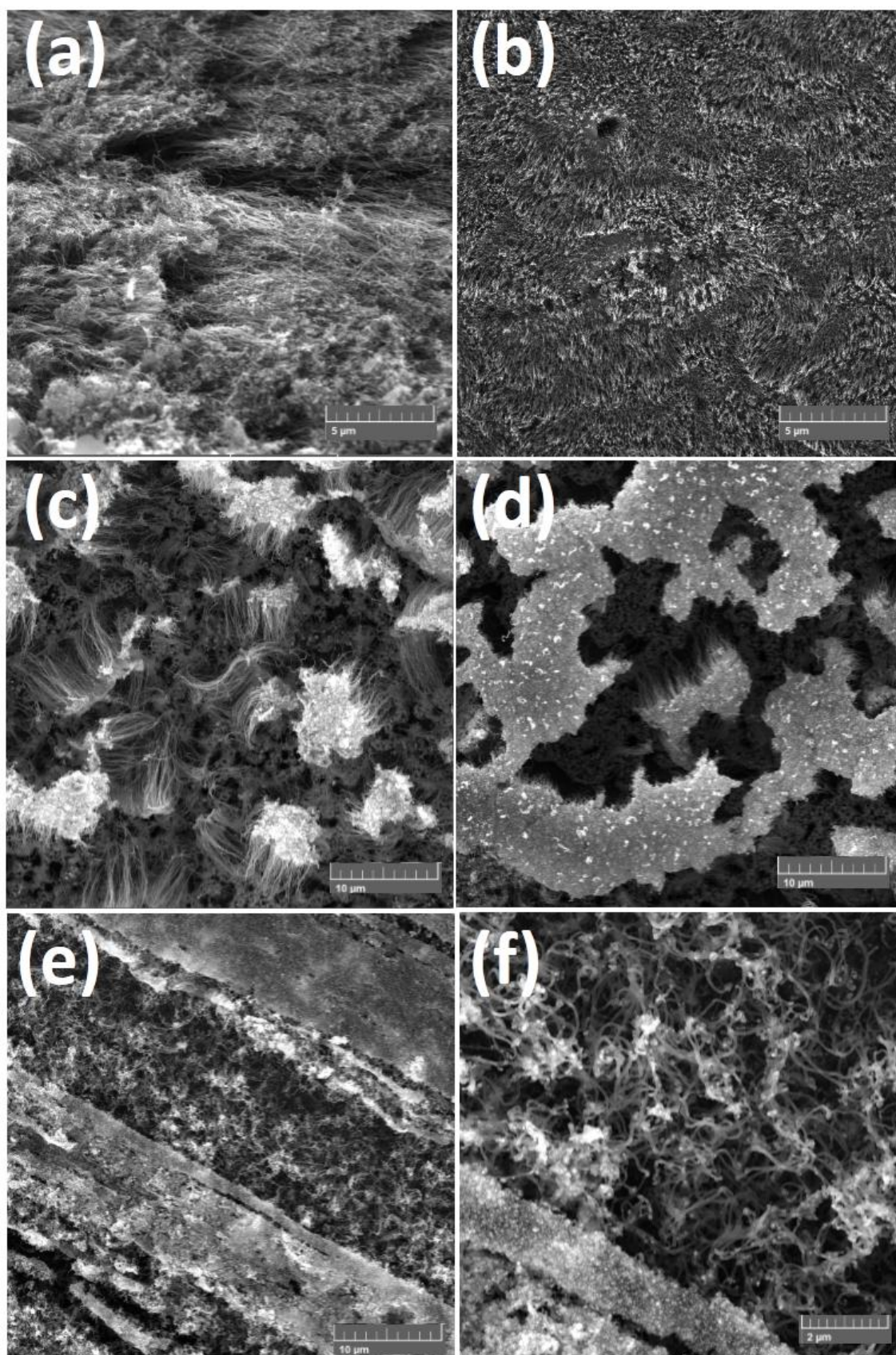


Figura 34: Imagens de MEV da síntese NCo900ss5' nas regiões F2 (a-d) e RM (e,f).



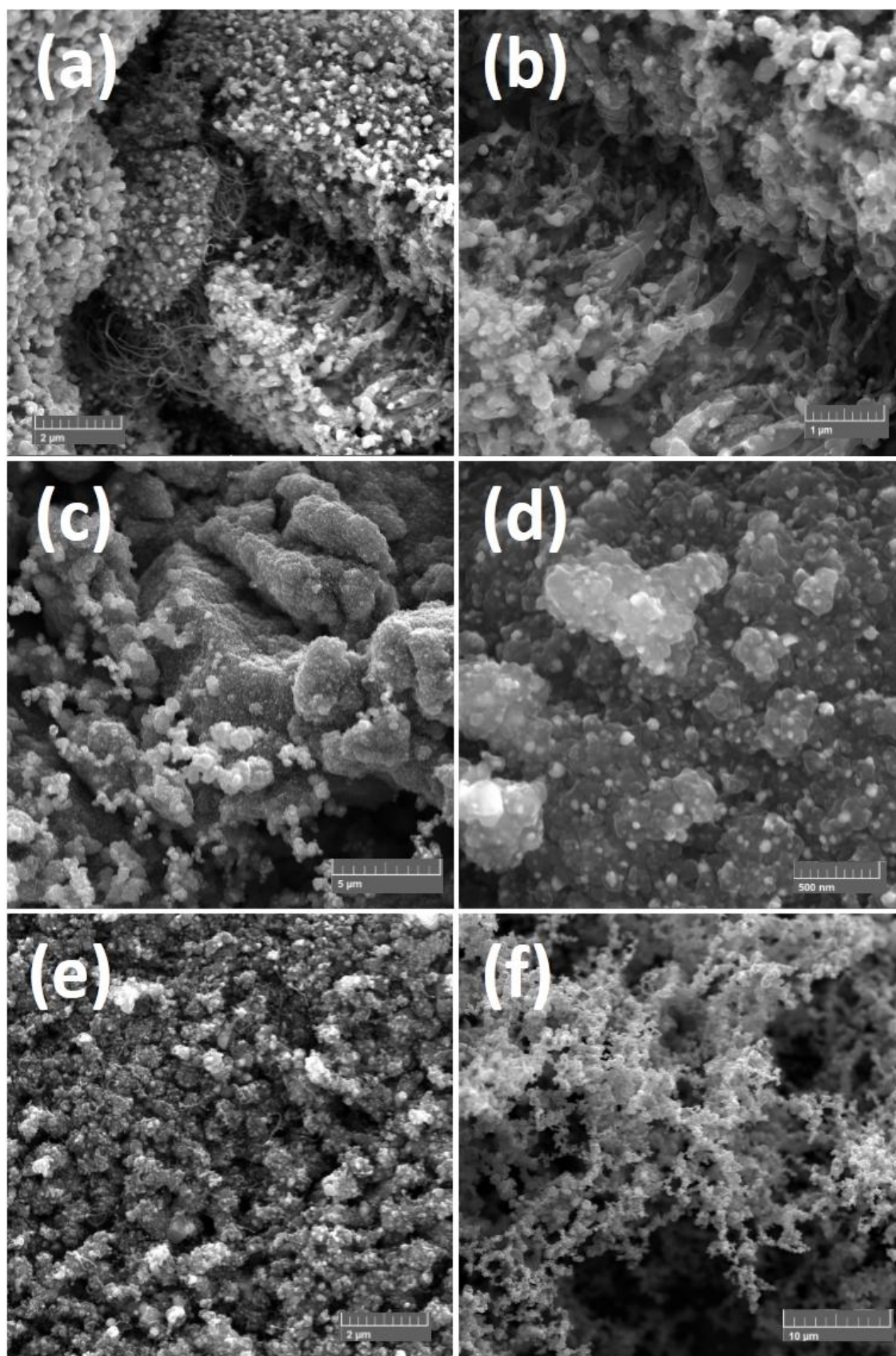


Figura 35: Imagens de MEV da síntese NCo900ssAl nas regiões F2 (a-d) e RM (e,f).

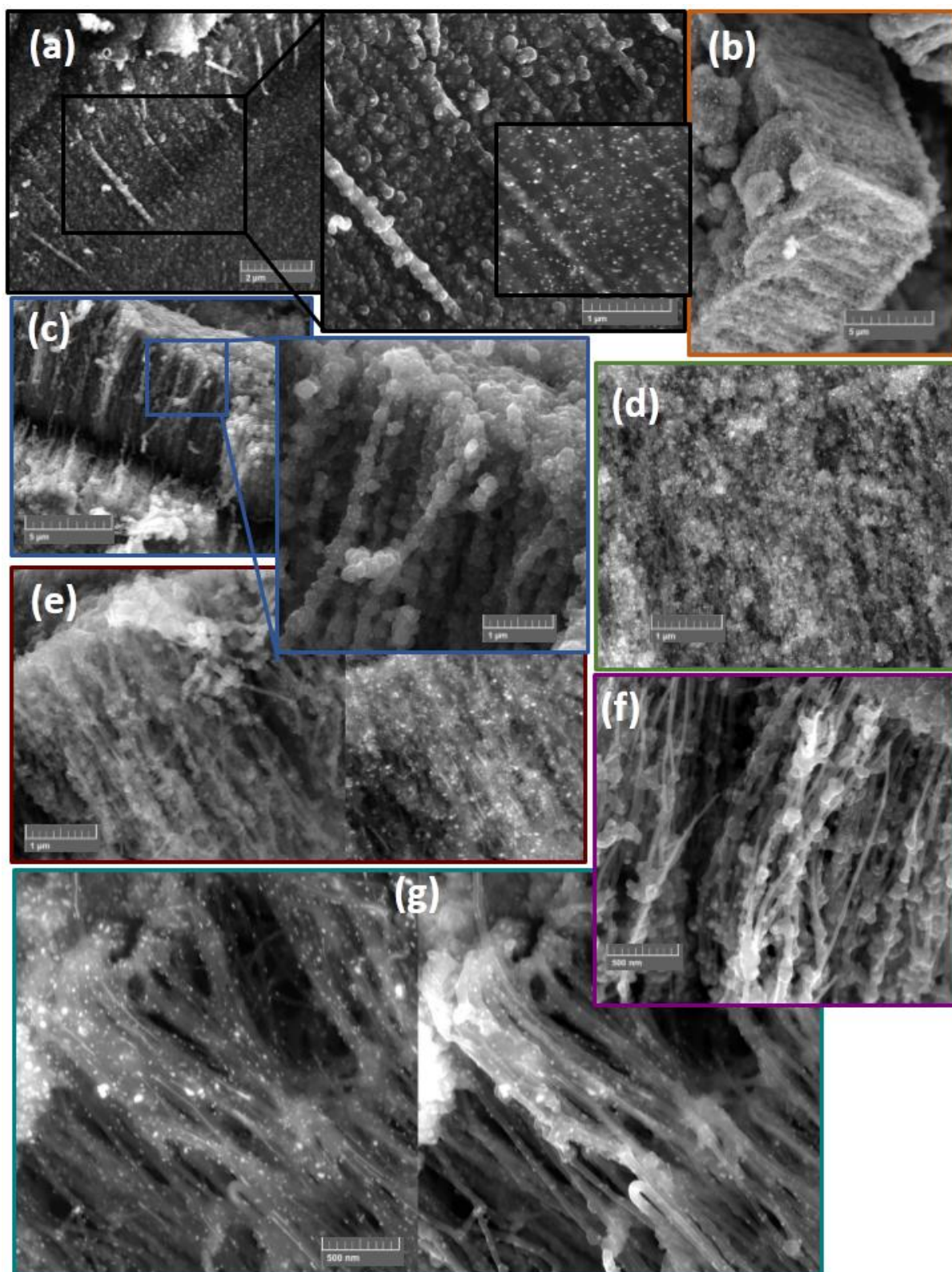


Figura 36: Sequência de imagens de MEV demonstrando uma das propostas de formação dos NTCs com a evolução do tempo de síntese. Imagens a-c observadas com 2 minutos (NCo900ss2'), c-e com 5 minutos (NCo900ss5') e f-g com 30 minutos (NCo900ss). Detalhe em (a) refere-se a imagem de retroespalhado da mesma região.



Apesar deste mecanismo proposto ser bem observado nas amostras, existem outras formas de crescimento bastante evidentes nessas determinadas sínteses. Um outro mecanismo que pode ser proposto, diz respeito às imagens apresentadas nas Figuras 30, 32 e 33. Um esquema do mecanismo também é apresentado na Figura 37. Essa mecanismo, proposto por Bedewy e colaboradores, tem por objetivo explicar o comportamento não só do alinhamento, mas principalmente da capa formada sobre toda a extensão dos NTCs.<sup>[198, 199]</sup>

O mecanismo de crescimento coletivo, como é chamado, consiste de 6 a 7 etapas de crescimento, sendo elas:

- i) formação de partícula metálica;
- ii) nucleação;
- iii) auto organização;
- iv) crescimento;
- v) queda de densidade;
- vi) terminação (e pós-terminação).

A primeira etapa ocorre nos primeiros segundos de síntese, quando o catalisador é arrastado para a segunda região do forno, e depositado na forma de partículas. No caso de utilização de um substrato recoberto pelo catalisador metálico, a formação das partículas se dá pelo aquecimento do forno. Assim que o carbono entra em contato com as partículas ele é dissociado e organizado na forma de núcleos, para o crescimento dos NTCs. Em um primeiro momento, os NTCs iniciam o crescimento de forma desordenada, devido a interações de van de Waals, formando um emaranhado de NTCs. Com a continuação do crescimento, os NTCs começam a formar uma “floresta verticalmente alinhada”, crescendo paralelamente uns aos outros. O crescimento se mantém até que, individualmente, os NTCs começam a cessar seu crescimento. Essa terminação individual é determinada pela superfície da partícula do catalisador de cada NTC. Isso causa uma queda contínua na densidade de formação dos NTCs, até que, em determinado momento, ocorre uma terminação coletiva, isto é, todos os NTCs ainda em crescimento tem esse crescimento cessado. Isso ocorre quando a densidade de NTCs em contato com o substrato se torna muito baixa para suportar a floresta de NTCs. Esse estágio final pode levar a uma perda de alinhamento das extremidades inferiores dos NTCs. Em alguns casos, apesar do crescimento ter cessado, podem existir partículas de catalisador ainda ativas, fazendo

com que uma espécie de tapete seja formado na interface entre os NTCs e o substrato (Figura 37).

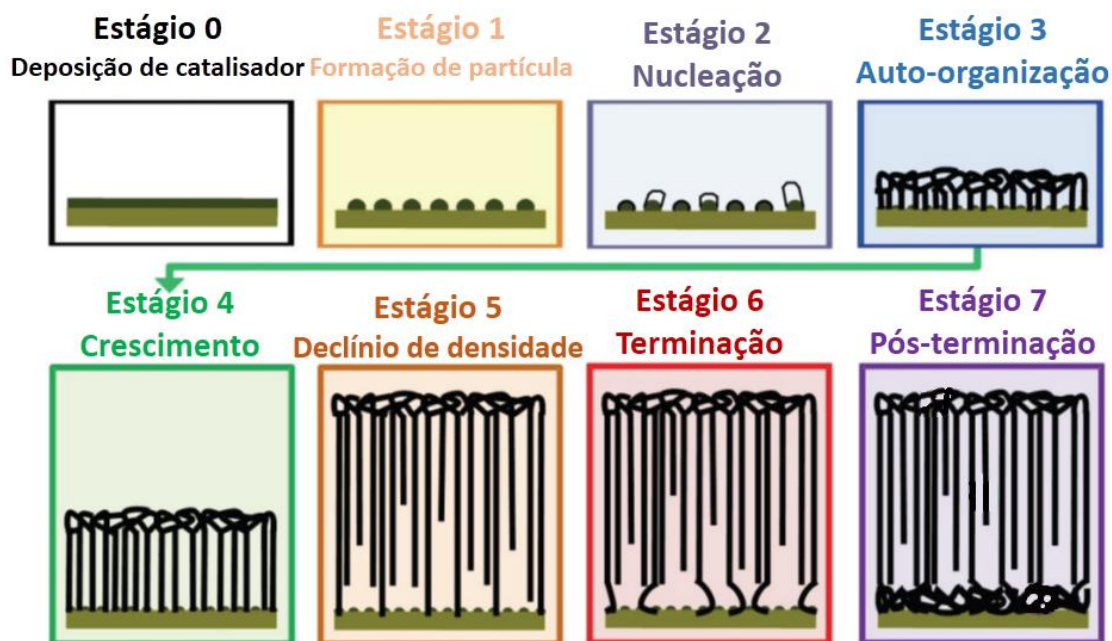


Figura 37: Representação do mecanismo de crescimento de NTCs alinhados e recobertos.<sup>[198]</sup>

O mecanismo descrito consegue explicar de forma razoável grande parte das regiões observadas nas amostras obtidas a partir das sínteses com diferentes tempos. O que se percebeu, porém, foi que o estágio inicial de crescimento se dá de maneira um pouco diferenciada. Através de imagens obtidas principalmente na síntese de 2 e 5 minutos, observou-se que os NTCs iniciam seu crescimento de forma desorganizada, pelo mecanismo de “*tip-growth*”, ou seja, com os NTCs empurrando as partículas de catalisador para cima. Em determinado momento, ocorre a aglomeração das partículas através da formação da observada capa. Conforme ela é formada, os NTCs se organizam dando sequência a um crescimento alinhado, como pode ser observado na sequência de (a) até (c) da Figura 38. Uma vez organizados, o crescimento tem continuidade até os estágios 5 e 6, de decaimento de densidade e terminação. Esses dois efeitos podem ser observados nas imagens obtidas para a síntese com 30 minutos, que apresentam longas extensões (na ordem de cm) de NTCs alinhados sobre o substrato, e recobertos pela capa de partículas metálicas (Figura 38d). Nessa etapa final, estão presentes NTCs de diferentes comprimentos, conforme a proposta de terminação individual e declínio da densidade de NTCs em crescimento. O fato dos NTCs crescerem a partir do mecanismo de “*tip-growth*”, faz

com que não seja possível a formação dos mencionados tapetes entre os NTCs e o substrato, na etapa de pós-terminação, uma vez que não há catalisador em contato com o substrato. O que se observa, porém, num possível mecanismo de pós-terminação, é a formação de um tapete sólido constituído de pequenas partículas metálicas, encapsuladas por carbono, distribuídas sobre a capa de NTCs alinhados, como pode ser visto pelas partículas brilhantes nas imagens da Figura 38d.

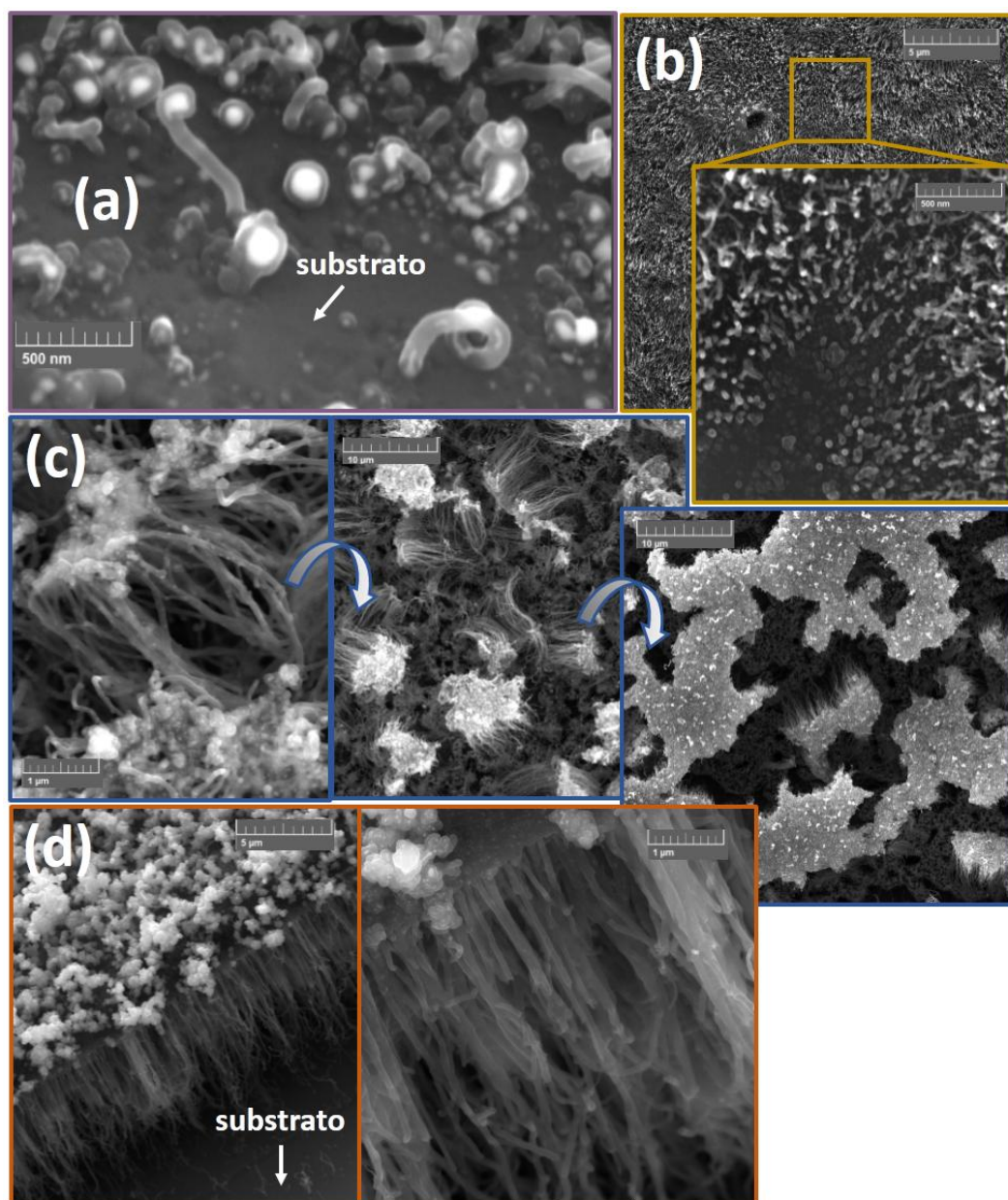


Figura 38: Imagens de MEV das sínteses NCo900ss com 2, 5 e 30 minutos de síntese. A sequência de (a) até (d) demonstra a das propostas de crescimento coletivo dos NTCs.

Apesar dos dois mecanismos aqui propostos explicarem boa parte das amostras obtidas para as sínteses NCo900ss, existem diversos outros materiais que não o são, como por exemplo porções de NTCs alinhados sem a presença da capa (Figura 34a), ou NTCs crescendo paralelamente ao substrato (Figura 33d).

Um estudo mais aprofundado do mecanismo de crescimento dos NTCs a partir da rota utilizada, permite uma maior compreensão dos fatores que afetam as características do material formado. Consequentemente, suas propriedades podem ser moduladas a partir de um controle mais fino da síntese. Uma vez que a amostra da região F2 da síntese NCo900ss apresentou as características mais próximas do necessário para uma adaptação da rota original de formação do compósito NTCAP, essa amostra foi escolhida para testes de eletrodeposição de análogos de azul da Prússia.

#### 4.2. TESTES DE DISPERSÃO DOS NTC-Co

Para que filmes de NTCs possam ser formados, é necessário primeiramente obter uma dispersão dos NTCs em solvente adequado, desse modo, testes de dispersão foram realizados com a amostra F2 NCo900ss, que a partir de agora será denominada apenas NTC-Co.

Devido à sua alta razão de aspecto, os NTCs apresentam grandes forças de van der Waals entre eles, fazendo com que fiquem associados uns aos outros, muitas vezes formando feixes de NTCs (principalmente nos SWCNT). Para que os NTCs dispersem, é necessário que a energia fornecida ao sistema contendo os NTCs seja suficientemente alta para romper essas forças. Por outro lado, a energia deve ser suficientemente pequena para que não ocorra a fragmentação dos NTCs.<sup>[200]</sup> Diversas metodologias vêm sendo empregadas na dispersão dos NTCs, dependendo muito da aplicação final na qual a dispersão será empregada. Em muitos casos, os métodos de dispersão dos NTCs envolvem a modificação de suas paredes pela incorporação de outras espécies. Uma desvantagem desses métodos, é que algumas propriedades significativas dos NTCs, como a condutividade elétrica, podem ser prejudicadas. A adição de surfactantes junto do solvente tem sido uma prática bastante comum de dispersão de NTCs, uma vez que permite dispersões de altas concentrações e em meio aquoso, sendo bastante interessante para aplicações biológicas dos NTCs.<sup>[201]</sup> A adição de surfactante no meio de dispersão dos NTCs, porém, não permite a

formação de um sistema interfacial bifásico, uma vez que o surfactante minimiza a tensão da interface, impedindo a formação de filmes. Considerando que a proposta de formação dos filmes de NTC-Co se dá pela rota do sistema interfacial desenvolvida no grupo<sup>[13]</sup>, a utilização de surfactantes para a dispersão dos NTCs se torna inviável.

Dependendo da disposição dos NTCs obtidos em determinada rota de síntese, é possível dispersar os NTCs em solvente orgânico sem tratamento prévio, através de sonicação, devido à interação das paredes do tubo com o solvente específico. Isso tem sido observado principalmente com o uso de solventes como clorofórmio, metilpirrolidona (NMP) e dimetilformamida (DMF).<sup>[201]</sup> Tratamentos prévios dos NTCs também podem facilitar a dispersão dos mesmos em outros solventes, através da criação de grupos funcionais nas paredes dos tubos. Diferentes tratamentos ácidos podem levar a formação de grupos como carbonila e hidroxila, que permitem os NTCs tratados serem dispersos em solventes como tolueno, etanol e até mesmo água.<sup>[177]</sup>

Uma vez que a dispersão de NTC-Co obtida é imediatamente utilizada na formação de filmes interfaciais, a avaliação da qualidade de dispersão foi feita simplesmente pela qualidade dos filmes formados, sem estudo de estabilidade da dispersão ao longo do tempo.

Para se obter as dispersões de NTC-Co, clorofórmio, tolueno, DMF, água e diclorometano foram empregados como solventes. Inicialmente também foram utilizados os ultrassom de banho (UB) e de sonda (US), porém constatou-se que o ultrassom de banho, pra qualquer um dos sistemas avaliados, não levava a nenhum grau de dispersão. A Figura 39 apresenta uma representação esquemática de todas as etapas realizadas visando a melhor condição de dispersão da amostra, num total de 47 ensaios.

Primeiramente, foram testados diferentes solventes na dispersão dos NTC-Co sem qualquer tratamento prévio. Para isso, uma massa de 0,3 mg de NTC-Co em 20 mL de solvente foi empregada, com base em estudos anteriores de filmes interfaciais formados com NTC-Fe. Quando utilizado o ultrassom de banho, apenas o parâmetro de tempo foi estudado, com tempos de no máximo 120 minutos. Para o ultrassom de sonda, foram estudados o tempo e a amplitude da frequência aplicada pela sonda, que está diretamente ligada à energia fornecida ao sistema. Foram estudados tempos de 10 e 15 minutos, e amplitudes de 40, 50 e 60%. Devido à utilização de solventes voláteis e ao grande aquecimento do sistema durante a aplicação do ultrassom de

sonda, foram realizados pulsos de 59 /59 s, ou seja, o ultrassom se mantém ligado por 59 s e para por outros 59s, sucessivamente. Os tempos utilizados neste ultrassom, dizem respeito ao tempo em que a sonda fica no modo ligado.

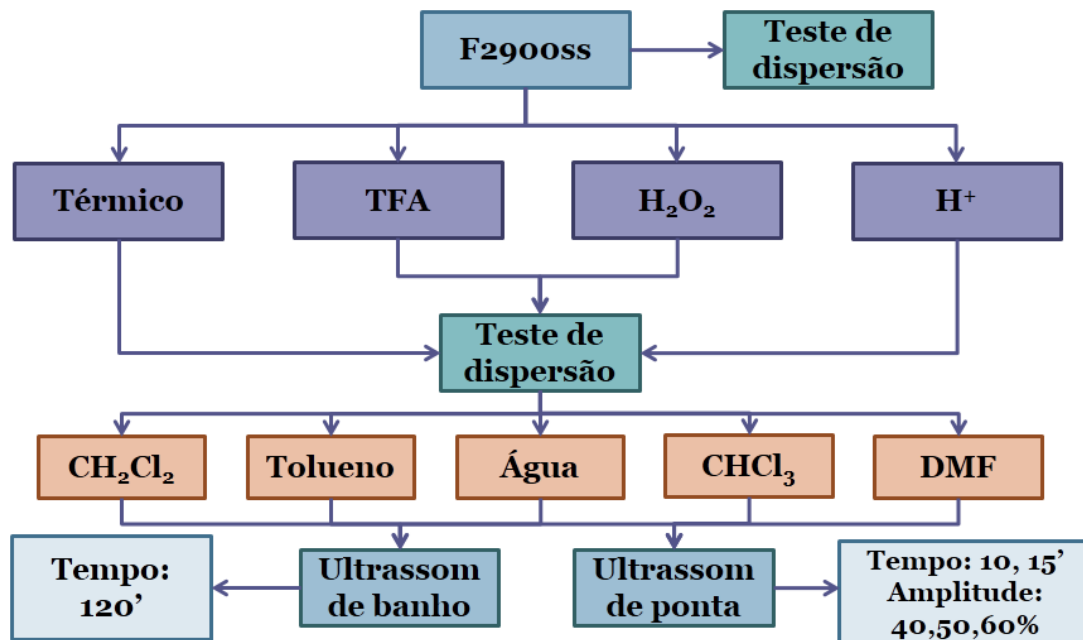


Figura 39: Esquema dos sistemas empregados no estudo de dispersão de NTCs

Sem um tratamento prévio dos NTC-Co, todos os sistemas de dispersão estudados se mostraram ineficazes, mesmo em condições extremas como 15 minutos de ultrassom de sonda a 60% de amplitude. A Figura 40(a-d) mostra exemplos de alguns filmes obtidos através dos sistemas estudados. Nesses casos, as dispersões resultantes foram misturadas à um balão contendo água sob agitação, para a formação do filme na interface do sistema bifásico. Alíquotas do filme foram então depositadas e secas sobre um substrato de silício. Para alguns dos sistema estudados, como por exemplo qualquer um dos solventes em 120 min de ultrassom de banho, não foi possível obter nenhum tipo de filme uma vez que ao término do processo de dispersão os NTCs permaneceram particulados como corpo de fundo.

Percebe-se que, em alguns casos, como na amostra dispersa em clorofórmio, parte dos NTCs é de fato dispersada, formando um filme descontínuo. O que se observa, porém, é que várias porções de NTCs alinhados recobertos pelas capas se mantem inalteradas após os processos de dispersão. Isso pode indicar que, para uma dispersão mais eficiente, a remoção da capa seja necessária, para que os NTCs presos a ela possam ser dispersados.



O tratamento de NTCs com TFA é um tratamento brando que possibilita uma melhor dispersão dos mesmos através da retirada de parte de impurezas presentes como subprodutos de síntese.<sup>[202]</sup> Essa metodologia se mostra bastante eficiente na obtenção de dispersões de NTC-Fe, permitindo concentrações de até  $0,35 \text{ mg mL}^{-1}$  em clorofórmio e tolueno. Dessa maneira, os NTC-Co foram tratados com TFA afim de se tentar obter melhores dispersões. O sólido tratado, denominado NTC-CoTFA, foi submetido aos mesmos testes realizados com o NTC-Co. Na Figura 40 são apresentadas imagens dos filmes obtidos em tolueno (Figura 40e) e clorofórmio (Figura 40f) para esse sistema. Novamente o que se observa é a presença de várias placas de NTCs alinhados sob a capa de C/Co. Para o sistema em tolueno, pouquíssimo material pôde ser disperso, tornando o filme extremamente descontínuo, com NTCs esparsos ao longo do substrato.

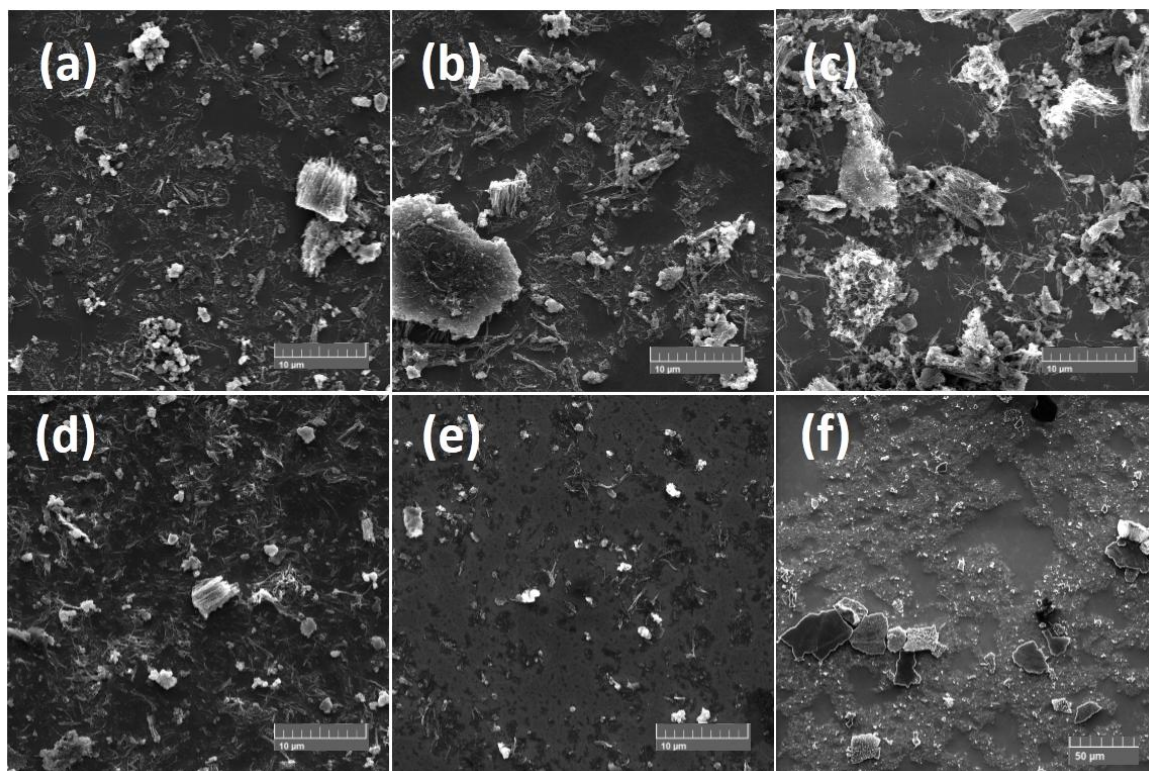


Figura 40: Imagens de MEV dos filmes obtidos a partir das dispersões obtidas com NTC-Co em clorofórmio (a), DMF (b), diclorometano (c), e tolueno (d); obtidas com NTC-CoTFA em tolueno (e) e clorofórmio (f).

Uma vez que o tratamento com TFA não foi eficiente na remoção das capas e dispersão dos NTCs, tratamentos mais intensos foram realizados. O tratamento com

$\text{H}_2\text{O}_2$  é uma metodologia bem conhecida para a dispersão de NTCs através da oxidação de suas paredes, permitindo muitas vezes sua dispersão em água.<sup>[177, 203]</sup> A Figura 41(a,b) apresenta imagens de MEV do sólido obtido após o tratamento dos NTCs com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (NTC- $\text{CoH}_2\text{O}_2$ ). Percebe-se que em algumas regiões da amostra, partes da capa que recobre os NTCs foi removida ou fragmentada, apesar de os NTCs continuarem coesos e alinhados.

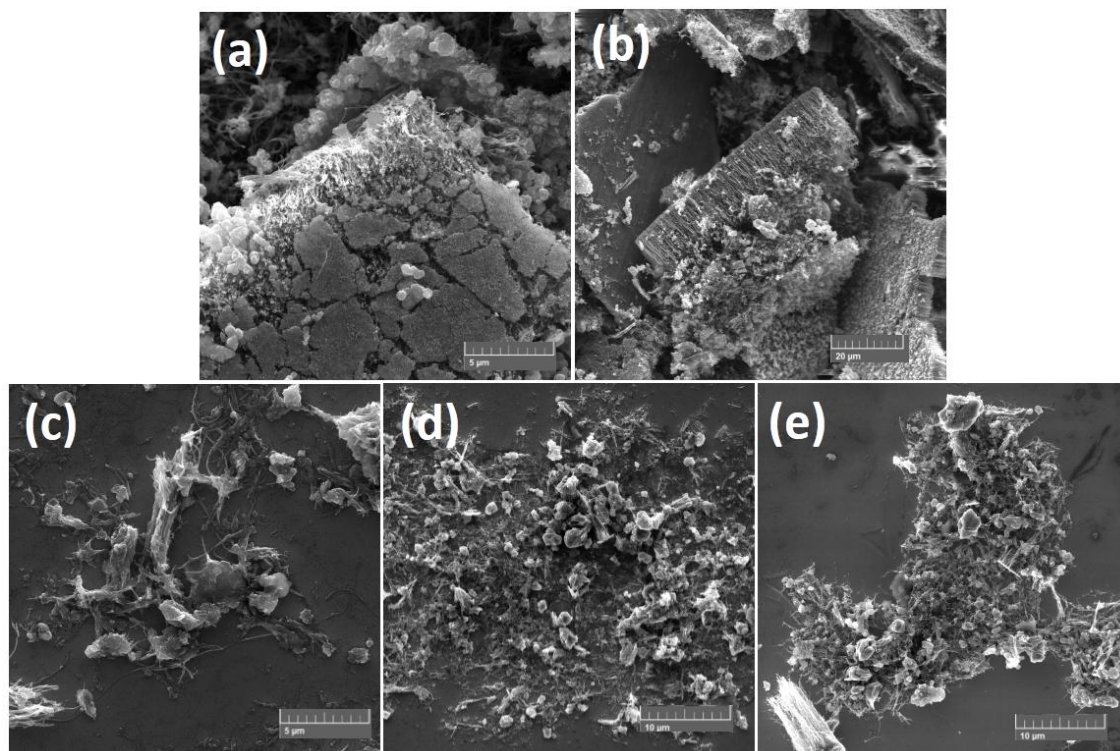


Figura 41: Imagens de MEV do sólido NTC- $\text{CoH}_2\text{O}_2$  após tratamento (a,b). Imagens dos filmes obtidos a partir das dispersões obtidas com o NTC- $\text{CoH}_2\text{O}_2$  em clorofórmio (c), DMF (d) e água (e).

Os filmes formados a partir das dispersões utilizando esse material novamente apresentaram-se ineficientes, com pouca ou nenhuma dispersão do material (Figura 41c-e), sendo ainda observadas regiões constituídas de pedaços de placas de NTCs alinhados.

Os NTCs muitas vezes são tratados com diferentes ácidos, sob refluxo, para a funcionalização de suas paredes, sendo que este tratamento é bastante eficaz também na remoção de impurezas como outras formas de carbono e resíduos metálicos provenientes da síntese pelo método CVD. Dependendo da concentração do ácido e tempo de tratamento, essa metodologia pode muitas vezes gerar grande quantidade de defeitos nas paredes dos tubos, muitas vezes danificando-as de forma



bastante drástica. Uma vez que a fragmentação parcial da capa sobre os NTCs não se mostrou suficiente para a dispersão dos NTCs, o tratamento ácido foi realizado, na tentativa de remover a capa de forma mais eficaz. A Figura 42(a,b) apresenta o sólido formado após o tratamento (NTC-CoH<sup>+</sup>), sendo visto que, de uma forma geral, não foi possível remover em sua totalidade a capa sobre os NTCs, que se mostraram novamente dispostos na forma de grandes placas. Em algumas regiões foi possível encontrá-las de forma fragmentada, com pedaços de NTCs alinhados espalhados pela amostra.

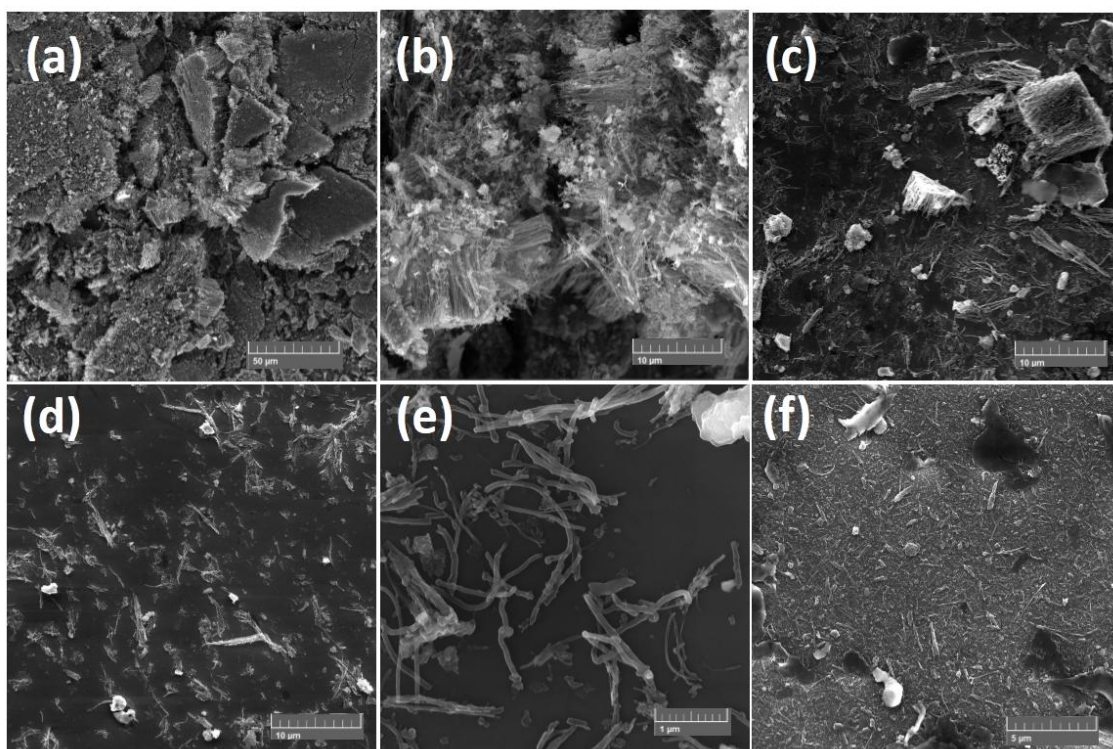


Figura 42: Imagens de MEV do sólido NTC-CoH<sup>+</sup> após tratamento (a,b). Imagens dos filmes obtidos a partir das dispersões obtidas com o NTC-CoH<sup>+</sup> em clorofórmio (c), água (d,e) e tolueno (f).

Os filmes formados a partir das dispersões obtidas com esses NTCs mostraram que, apesar da capa não ter sido removida, os NTCs propriamente ditos sofreram danos consideráveis, uma vez que em vários sistemas de dispersão, como em água, os NTCs foram quebrados, obtendo-se filmes formados por fragmentos (Figura 42d,e). O uso de condições muito drásticas de dispersão, como 15 minutos em US a 60% também não se mostrou favorável, não só pela fragmentação dos NTCs, mas também pela polimerização do solvente utilizado, como o tolueno. Nesse caso, várias regiões

dos filmes mostraram-se recobertas por uma massa escura, produto da polimerização/oligomerização do tolueno (Figura 42e).<sup>[204]</sup>

Outra abordagem foi adotada como uma tentativa de remoção da capa sobre os NTCs, através do tratamento térmico, visando a oxidação das outras formas de carbono na amostra, majoritariamente presentes na capa de recobrimento dos NTCs. A Figura 43(a-c) mostra o sólido obtido após o tratamento (NTC-Co280), podendo ser observado que grande parte da capa conseguiu ser removida da amostra. Os pedaços remanescentes se mostraram bastante defeituosos e em várias regiões foram encontrados NTCs soltos e livres de recobrimento.

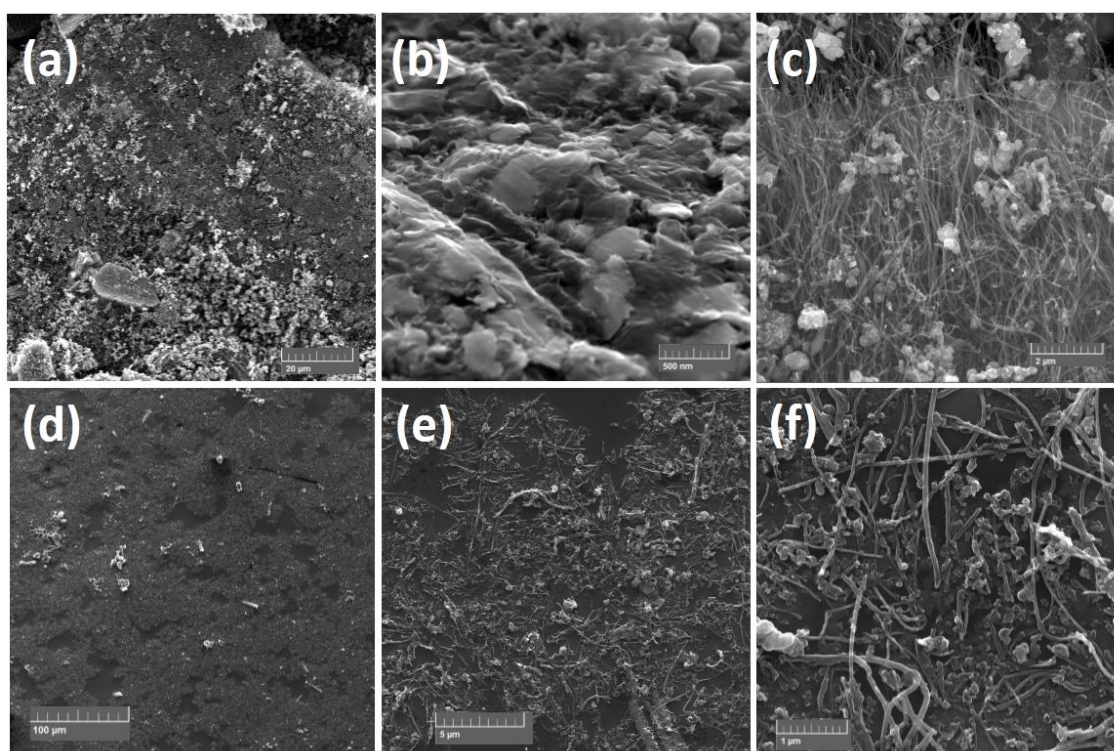


Figura 43: Imagens de MEV do sólido NTC-Co280 após tratamento (a-c). Imagens dos filmes obtidos a partir das dispersões obtidas com o NTC-Co280 em clorofórmio (d-f).

Dos diversos testes de dispersão realizados com esta amostra tratada termicamente, aqueles feitos em clorofórmio se mostraram os mais eficientes na obtenção de filmes interfaciais de melhor qualidade. Como observado nas imagens da Figura 43d-f, algumas regiões ainda apresentaram estruturas aglomeradas de NTCs, mas em maior extensão, os filmes se mostraram bastante dispersos e contínuos. Assim sendo, adotou-se como metodologia para a dispersão dos NTC-Co, o tratamento térmico (NTC-Co280), seguido de dispersão de 0,3 mg do sólido em 20 mL de clorofórmio em ultrassom de ponta por 15 minutos a 50% de amplitude. A

dispersão formada foi adicionada à um balão contendo 30 mL de água Milli-Q sob agitação (2500 rpm). Após retirados sobre substratos de ITO, os filmes foram secos em estufa por 2 h a 200 °C. Esses filmes serão denominados NCo.

#### 4.3. SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS NTC/AAP

Como tentativa de adaptação da rota de obtenção do compósito NTC/AP<sup>[175]</sup>, duas abordagens foram utilizadas, visando a obtenção de duas formas de análogos de AP. Uma delas foi através da substituição das espécies metálicas presentes no interior dos NTCs, de ferro por cobalto, efetuando a eletrodeposição em solução de  $K_3[Fe(CN)_6]$ , para formação do compósito NTC/CoHCFé. A outra foi através da substituição das espécies em solução, de  $K_3[Fe(CN)_6]$  por  $K_4[Ru(CN)_6]$ , utilizando-se NTC-Fe, para formação do compósito NTC/FeHCRu. As duas abordagens serão tratadas separadamente e a aplicação dos nanocompósitos tratadas em conjunto na parte final do trabalho.

##### 4.3.1. Síntese do nanocompósito NTC/FeHCRu

O ferro hexacianorutenato é mais comumente conhecido por púrpura de Rutênio (PR), devido à sua coloração púrpura intensa quando na forma oxidada, e será assim denominado ao longo da discussão.

Para a formação de um compósito NTC/PR, filmes de NTC-Fe obtidos por *dip-coating* foram utilizados. Substratos de ITO foram mergulhados 5, 10, 20 e 30 vezes na dispersão de NTC-Fe, originando 4 filmes: N05, N10, N20 e N30.

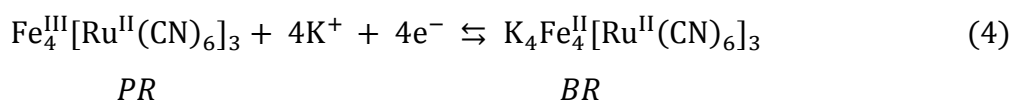
A forma tradicional de se eletrodepositar o PR é através de sucessivas voltametrias cíclicas na presença de uma solução contendo  $K_4[Ru(CN)_6]$ , KCl e um sal de ferro, geralmente  $FeCl_3$ , em meio ácido (pH = 2).<sup>[205]</sup> Assim como na formação do compósito NTC/AP pela rota do grupo, este trabalho propôs a utilização das espécies de ferro presentes no interior dos NTCs para a formação de PR, através de voltametria em solução contendo apenas  $K_4[Ru(CN)_6]$  e KCl.

Apesar de o PR ser normalmente sintetizado em pH = 2,00, observou-se que o compósito NTC/AP não necessita de meios tão ácidos quando produzido pela metodologia desenvolvida no grupo, sendo formado em pH = 7,00.<sup>[175]</sup> Desse modo, o início do trabalho envolveu o estudo do efeito do pH de meio (2,00, 4,00 e 7,00) na

síntese do PR, utilizando o filme N30, e os filmes obtidos serão designados N30Ru2, N30Ru4 e N30Ru7, respectivamente.

Para a eletrodeposição dos filmes, foram realizadas voltametrias cíclicas numa janela de potencial de -0,3 a 1,2 V, com velocidade de varredura de 50 mVs<sup>-1</sup> em solução contendo K<sub>4</sub>[Ru(CN)<sub>6</sub>] 1 mmol L<sup>-1</sup>, KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, num total de 100 ciclos voltamétricos.

As voltametrias cíclicas referentes à modificação dos filmes nos três pHs estudados são apresentadas na Figura 44. O que se observa é um comportamento bastante diferenciado entre os filmes modificados nos diferentes pHs. Dois pares redox podem ser observados em 0,18/0,27 e 0,70/0,80 V para os filmes modificados em meio ácido. O primeiro par é referente à oxidação/redução das espécies de ferro (Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup>), conforme a equação (4):



Este processo é característico da formação de PR; o aumento contínuo de corrente desse par redox ao longo dos ciclos indica um aumento da quantidade de PR eletrodepositado sobre os filmes de NTC-Fe. Enquanto que o filme ciclado em pH = 4,00 apresenta um crescimento constante do 1º par redox ao longo dos ciclos, em pH = 2,00 se observa uma grande intensidade de corrente no 1º ciclo, que decresce ao longo das voltametrias. Esse perfil pode indicar uma provável perda de PR formado no início da deposição bem como um aumento da irreversibilidade eletroquímica do PR ao longo dos ciclos, diminuindo a intensidade da corrente faradaica. Esse comportamento pode ser melhor observado na comparação da intensidade de corrente de pico catódico (em 0,18 V) pelo número de ciclos voltamétricos, que decresce continuamente para o filme modificado em pH = 2,00 (Figura 44). O segundo par redox é relativo ao processo [Ru(CN)<sub>6</sub>]<sup>4+</sup>/ [Ru(CN)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, que aparece devido à solução de K<sub>4</sub>[Ru(CN)<sub>6</sub>] utilizada. Apesar de o pH = 7,00 se mostrar favorável na formação de NTC/AP, o mesmo não acontece para NTC/PR, onde apenas uma mínima quantidade do análogo é depositada, mesmo em uma maior janela de potencial (-0,3 a 1,4 V) se comparada com os pHs 4,00 e 2,00 (-0,3 a 1,2 V).

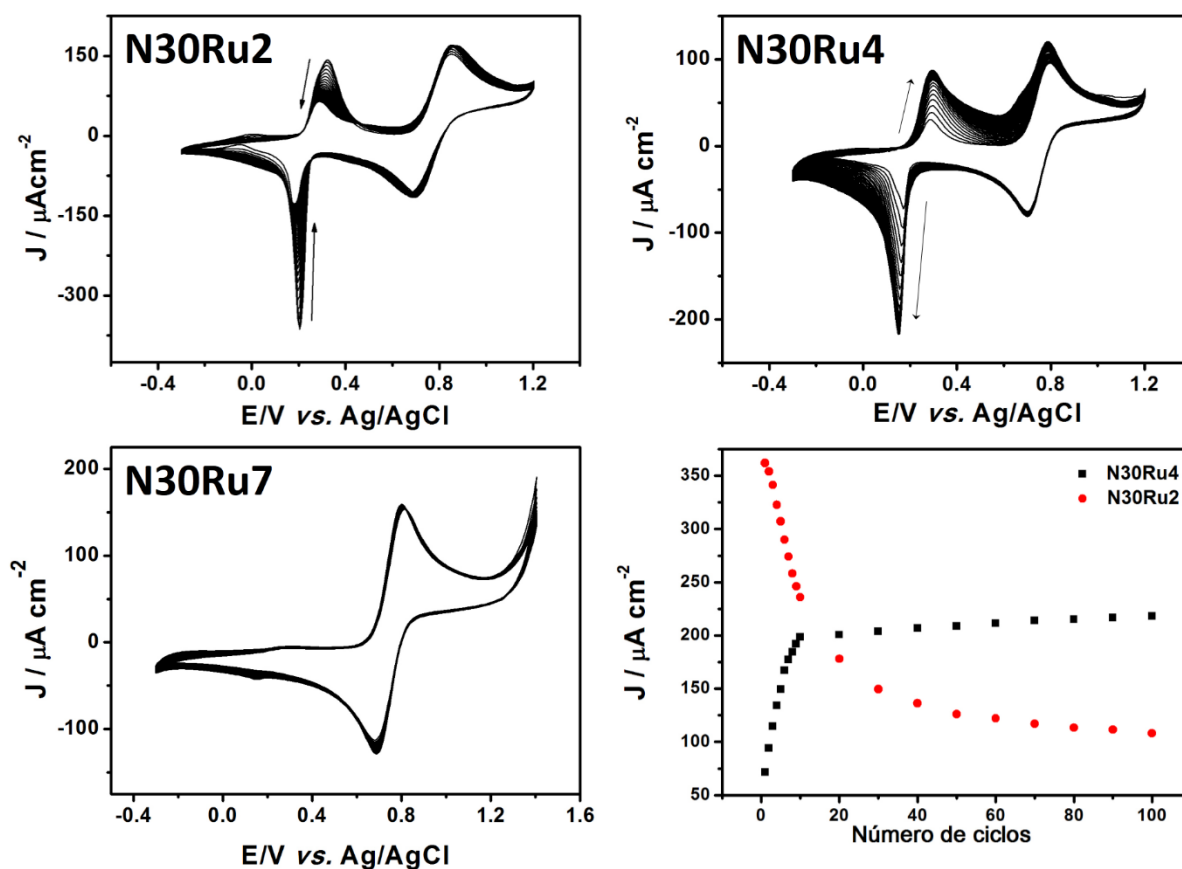


Figura 44: Voltametrias de filmes N30 modificados em diferentes pHs e relação de corrente de pico catódico (em 0,18 V) dos filmes N30Ru4 e N30Ru2. Velocidade de varredura: 50 mVs<sup>-1</sup>.

Para se verificar a importância do ferro incorporado nos NTCs na formação do PR, um filme de NTCs comercial, sem qualquer espécie de ferro presente, foi ciclado nas mesmas condições de eletrodeposição do filme N30Ru2. Ao final do 150º ciclo não se percebe nenhuma alteração no voltamograma, sem o aparecimento do par característico do PR (Figura 45a). Esse resultado confirma a necessidade das espécies de ferro do NTC-Fe para a síntese do análogo por meio desta rota. O mesmo comportamento foi verificado para um eletrodo de ITO, sem nenhum filme de NTC depositado (Figura 45c).



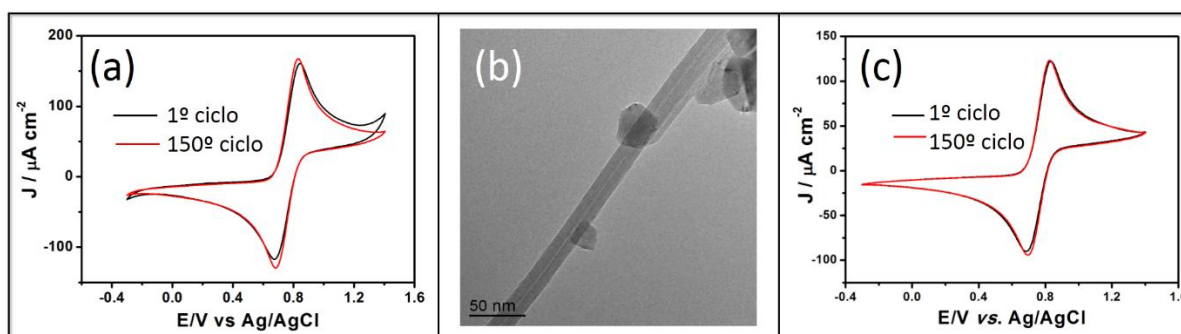


Figura 45: Voltametria cíclica de um filme de NTC comercial (a) e eletrodo de ITO (c) em solução aquosa de  $K_4[Ru(CN)_6]$   $1 \text{ mmol L}^{-1}$  e KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2,00$ ,  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . (b) Imagem de MET do NTC comercial, mostrando ausência de espécies metálicas.

A Figura 46 mostra os voltamogramas cíclicos dos 4 filmes de NTC-Fe modificados em  $\text{pH} = 4,00$  (N05Ru4, N10Ru4, N20Ru4 e N30Ru4).

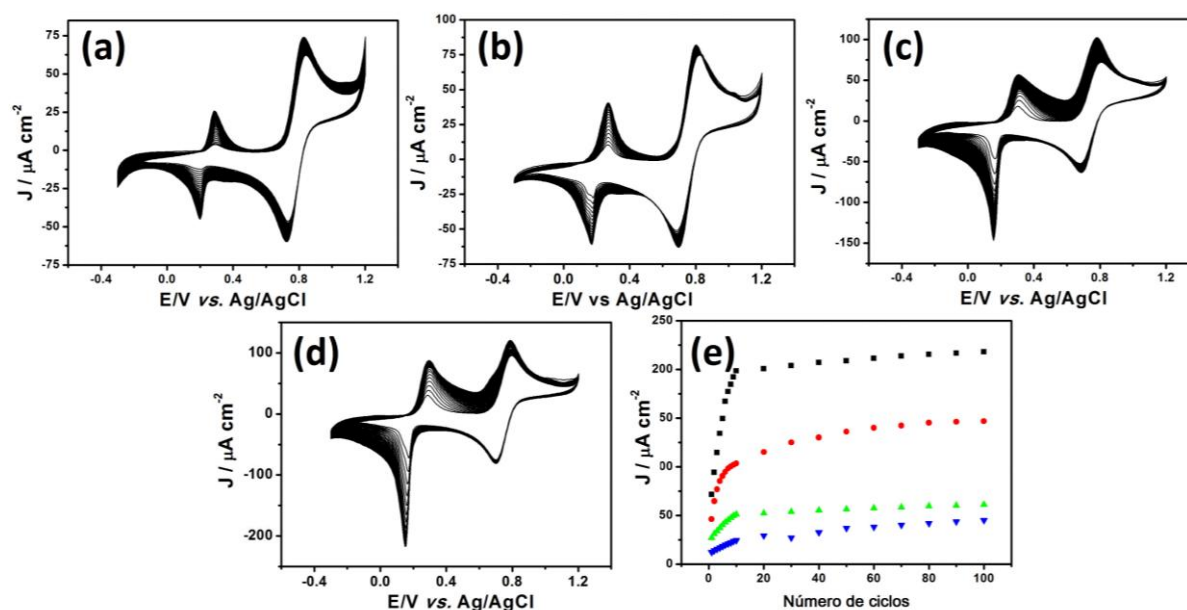


Figura 46: Voltamogramas cíclicos da eletrodeposição de PR em  $\text{pH} = 4,00$  dos filmes (a) N05Ru4, (b) N10Ru4, (c) N20Ru4, (d) N30Ru4. Intensidade da corrente do pico catódico em  $0,18 \text{ V}$  ao longo dos ciclos para os 4 filmes (e).

Na Figura 46e, a intensidade de corrente do processo de redução em  $0,18 \text{ V}$  dos filmes é relacionada com o número de ciclos voltamétricos. A corrente é crescente ao longo de todos os ciclos, chegando próximo de uma estabilização aos 100 ciclos, indicando uma formação contínua do PR sobre os filmes de NTC-Fe. Observa-se também que o crescimento da corrente é mais acentuado nos primeiros ciclos. Isso se deve à maior disponibilidade das espécies de ferro presentes nos NTCs no início

da eletrodeposição, que é diminuída ao longo dos ciclos devido ao consumo de ferro para a formação do PR.<sup>[175]</sup> A intensidade de corrente do processo de formação do PR também é proporcional à concentração de NTCs no filmes, ou seja, quanto maior a quantidade de NTCs (filme N30), maior a intensidade de corrente do PR. O incremento de corrente nos primeiros ciclos também é mais acentuado nos filmes de maior concentração de NTCs, uma vez que estes apresentam maior quantidade de espécies de ferro disponíveis para a formação do PR.

A Figura 47 apresenta uma fotografia dos quatro filmes de NTCs antes (a-d) e após (e-h) a eletrodeposição dos filmes de PR, onde se percebe claramente a transparência, homogeneidade e qualidade ótica dos materiais.

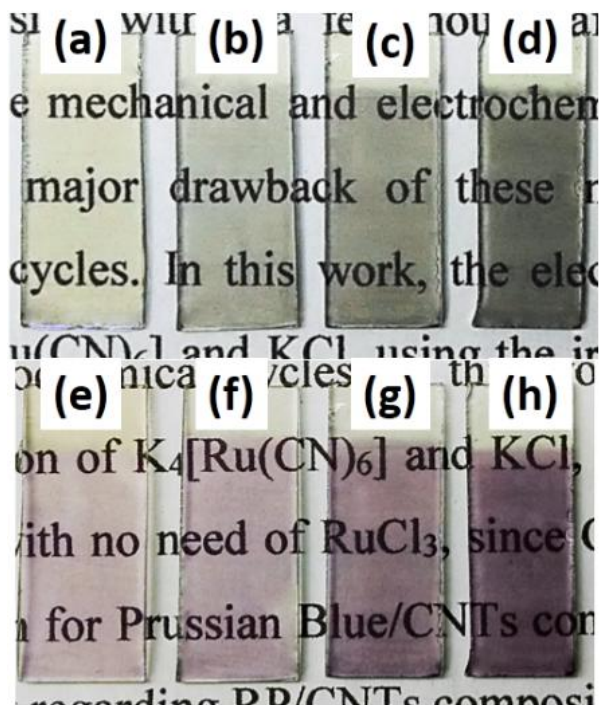


Figura 47: Fotografia dos filmes antes da modificação, N05 (a), N10 (b), N20 (c), N30 (d), e depois de eletrodepositar o PR, N05Ru4 (e), N10Ru4 (f), N20Ru4 (g) e N30Ru4 (h).

Para se verificar a eletroatividade dos filmes e formação do composto NTC/PR, foram realizadas voltametrias cíclicas em eletrólito de suporte, KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,00 (50 mVs<sup>-1</sup>). Para todos os filmes modificados, observa-se a presença do par redox Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> característico da presença do PR, o que não acontece no filme N30 não modificado (Figura 48a). Na janela de potencial aplicável para o meio utilizado (solução aquosa de KCl, pH 7,00), não é possível observar o processo redox referente

às espécies de  $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4+}$  do PR, que ocorre acima de 1,0 V, e é sobreposto pela evolução de oxigênio catalisada pela presença de rutênio.<sup>[145, 163, 206]</sup>

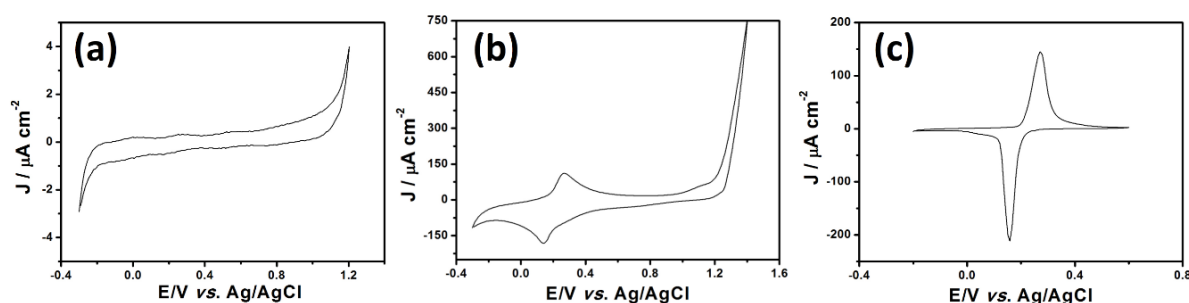


Figura 48: Voltametria em eletrólito KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH = 7,00, 50 mVs<sup>-1</sup> dos filmes (a) N30, (b) e (c) N30Ru4 em diferentes janelas de varredura.

Através das voltametrias dos filmes NTC/PR em KCl (feitas a 10 mVs<sup>-1</sup>), a espessura ( $l$ ) e concentração ( $\Gamma_T$ ) de PR formado foram calculados, de acordo com as equações (5) e (6):<sup>[207, 208]</sup>

$$\Gamma_T = \frac{Q}{nFA} \quad (5)$$

$$l = \frac{\Gamma_T a^3 N_A}{4} \quad (6)$$

onde  $Q$  é a carga do processo de redução, em 0,18 V,  $n$  é o número de elétrons envolvidos no processo redox (4),  $F$  é a constante de Faraday ( $9,648 \times 10^4$  C mol<sup>-1</sup>),  $A$  é a área do filme (1 cm<sup>2</sup>),  $N_A$  é a constante de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>), e  $a$  é o parâmetro de cela (1,042 nm para o PR).<sup>12</sup> Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: concentração superficial ( $\Gamma_T$ ) e espessura ( $l$ ) de PR formado nos filmes modificados.

	N30Ru2	N30Ru4	N20Ru4	N10Ru4	N05Ru4	N30Ru7
$\Gamma_T / 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$	0,829	1,378	1,212	1,049	0,732	0,325
$l / \text{nm}$	129	214	188	163	114	50,4

Como esperado, o filme modificado em pH 7,00 apresentou a menor concentração e espessura de PR. Apesar de pHs mais ácidos favorecerem a formação do AP e seus análogos, o filme modificado em pH = 2 formou menor



quantidade de PR do que o mesmo filme em  $\text{pH} = 4$ . Essa característica pode ser relacionada com o comportamento voltamétrico ao longo da modificação dos filmes. Enquanto que o filme submetido à modificação em  $\text{pH} = 4,00$  teve constante crescimento do par redox característico do PR ao longo de todos os 100 ciclos, a modificação em  $\text{pH} = 2$  apresentou um decaimento da corrente após os primeiros ciclos que continuou até o final da modificação (Figura 44). Essa diminuição da corrente durante a modificação indica a perda do PR formado sobre o filme, o que sugere baixa estabilidade do material formado nestas condições.

Uma vez que os AAP são conhecidos por sua baixa estabilidade, um estudo de estabilidade foi realizado com os filmes N30Ru4, N30Ru2 e um branco, constituído de um filme de PR sem NTCs, depositado sobre ITO pelo método tradicional ( $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{pH} = 2,00$ ). Os filmes foram ciclados em eletrólito de suporte ( $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} 7,00$ ) por 50 ciclos, a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , e o resultado está ilustrado na Figura 49.

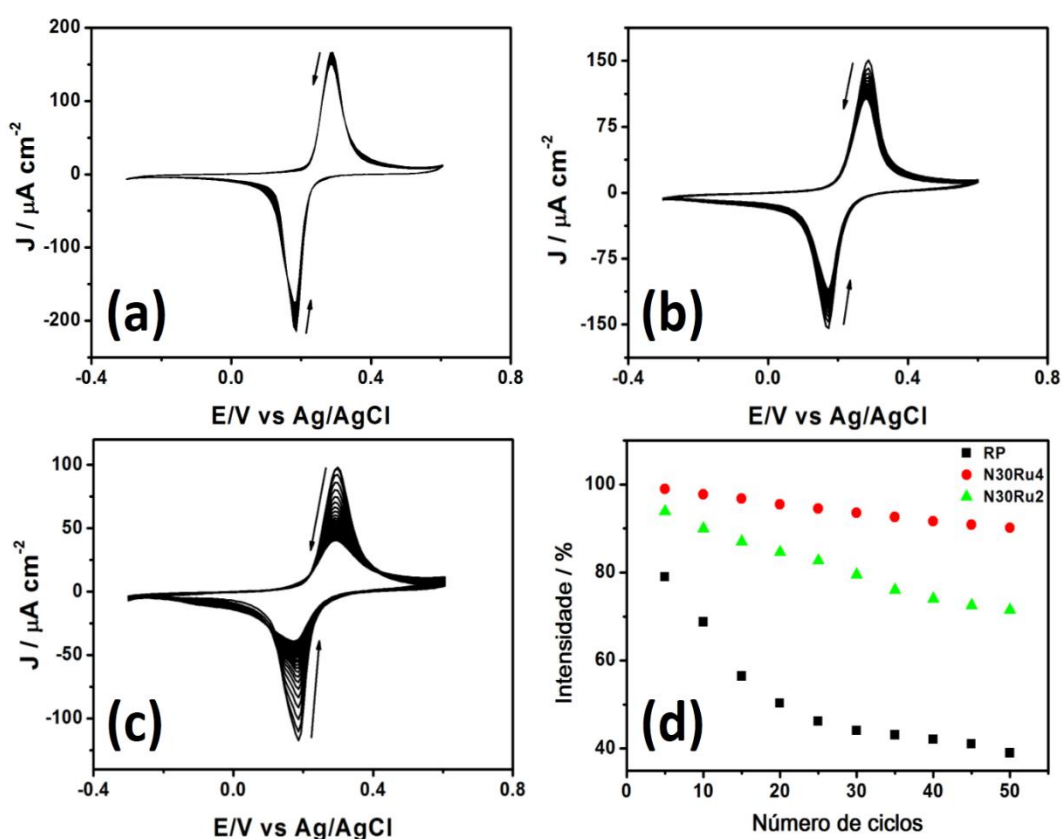


Figura 49: Estudo de estabilidade por voltametria cíclica em  $\text{KCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  dos filmes N30Ru4 (a), N30Ru2 (b), PR sobre ITO (c). Cada figura apresenta 50 ciclos voltamétricos. Variação da corrente de pico anódico ao longo dos ciclos para os três filmes (d).

Como esperado, o filme de PR apresentou a pior estabilidade, com 60% de perda de sinal ao final dos ciclos. Ao se comparar os dois nanocompósitos, aquele obtido em  $\text{pH} = 4,00$  (N30Ru4), apresentou melhor estabilidade, com 10% de perda de sinal, do que o ciclado em  $\text{pH} = 2,00$ , com 30% de perda (Figura 49d). Este dado mostra que os NTCs podem melhorar significativamente a estabilidade do PR, assim como fazem para o AP, sendo essa melhora também dependente do meio de formação do PR.

Para melhor entender as diferenças de comportamento dos filmes, imagens de MEV foram obtidas, onde observa-se a morfologia dos nanocompósitos (Figura 50).

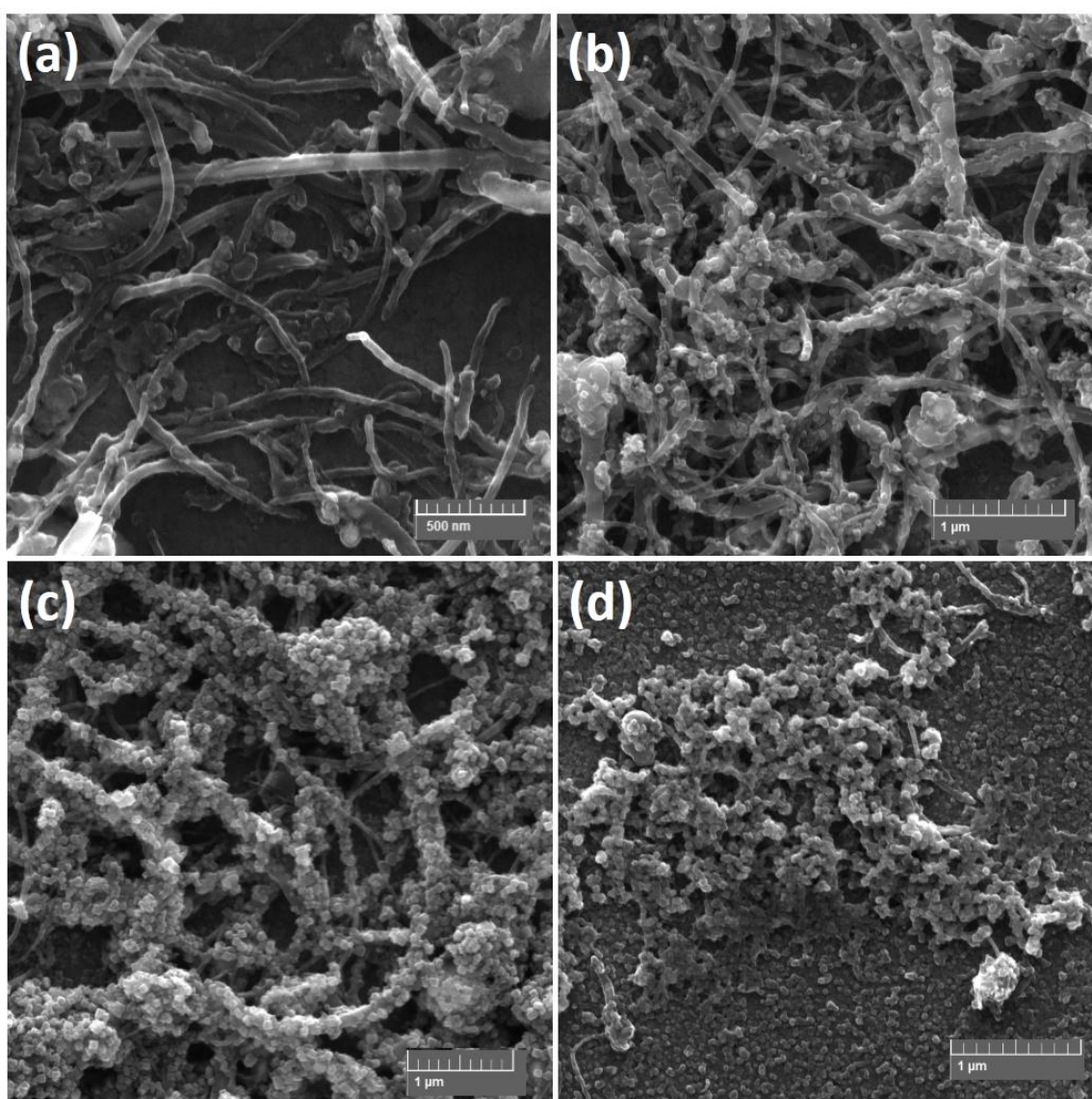


Figura 50: Imagens de MEV dos filmes N30 (a), N30Ru7 (b), N30Ru4 (c) e N30Ru2 (d).

A diferença entre essas morfologias pode ser atribuída às condições de eletrodeposição do PR. Uma vez que as espécies de ferro são essenciais para a formação do PR (Figura 45), sua disponibilidade é uma condição limitante para a síntese do compósito. Meio ácido é conhecido por tratar NTCs e remover suas impurezas, como resíduo de catalisador, que nesse caso são as espécies de ferro ( $\alpha$ -Fe,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).<sup>[177, 209]</sup> A abertura das pontas dos tubos e remoção de espécies metálicas encapsuladas em NTCs também pode ser realizada com a aplicação de potencial, seja por voltametrias cíclicas ou amperometria, em meio ácido.<sup>[210-212]</sup> Um meio fortemente ácido, como pH = 2,00, combinado com os potenciais aplicados na voltametria cíclica (-0,3 a 1,2 V), podem ser um conjunto de condições que promovem as espécies de ferro para fora das cavidades dos NTCs muito mais rapidamente que em condições mais brandas, como pH = 4,00 e 7,00. Com uma rápida disponibilidade das espécies necessárias para a formação do PR, seu crescimento inicia-se rápida e desorganizadamente, fazendo com que o PR recubra o eletrodo sem nenhuma seletividade. Por outro lado, pH = 4,00 leva a uma disponibilidade mais lenta das espécies de ferro, tornando a deposição do PR mais controlada. Uma vez que as espécies de Fe estão no interior dos NTCs, quando elas se tornam disponíveis, situam-se imediatamente ao lado das paredes dos NTCs e então o PR é preferencialmente formado sobre os NTCs ao invés de sobre o substrato de ITO. Esse mesmo processo acontece para o pH = 7,00, onde a disponibilidade das espécies de ferro e formação de PR é ainda mais lenta, levando a um crescimento mais organizado sobre os NTCs.

Já é conhecido que um contato íntimo entre NTCs e AP gera nanocompósitos mais estáveis.<sup>[62, 101]</sup> A melhora na estabilidade vem sendo associada a um efeito sinérgico entre os dois materiais, atribuídos a uma interação  $\pi$ - $\pi$  entre o NTC, que age como doador de elétrons, e o AP, como receptor. Além disso, interações iônicas entre os grupos funcionais presentes na superfície dos NTCs e os íons  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  (ou  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$  para o PR) também promovem uma boa interação entre esses materiais.<sup>[171, 172, 213]</sup> Esses efeitos de estabilidade podem ser facilmente extrapolados para os AAP, uma vez que eles apresentam as mesmas características que o AP, no que diz respeito à interação com os NTCs. Uma vez considerados esses efeitos, a pior estabilidade do filme N30Ru2, comparada à do N30Ru4, pode ser atribuída à falta de contato entre o PR e os NTCs, como demonstrado pelas imagens de MEV, onde

grande parte do PR no filme N30Ru2 está em contato direto com o ITO ou com o próprio PR. Esse mesmo efeito é observado para os nanocompósitos NTCs/AP, que apresentam pior estabilidade quando um excesso de AP é formado sobre o eletrodo.<sup>[62]</sup> Apesar da menor estabilidade, o filme N30Ru2 ainda é muito mais estável que o PR puro, mostrando a grande contribuição dos NTCs para esse efeito, uma vez que parte do PR no filme N30Ru2 se encontra em contato com os NTCs. Devido a essas características, optou-se por se trabalhar apenas com filmes depositados em pH = 4,00, onde todo o PR cresce somente sobre a superfície dos NTCs.

O processo de inserção/extração de cátions no filme foi verificado através de voltametria cíclica do filme N30Ru4 em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH = 7,00) em diferentes velocidades de varredura. Os voltamogramas cíclicos (Figura 51) apresentam boa reversibilidade do processo redox, tendo as correntes de picos anódico e catódico uma relação linear com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Esses resultados indicam que o processo de inserção/extração de cátions é controlado pela difusão de K<sup>+</sup> necessários para a eletroneutralidade do PR.

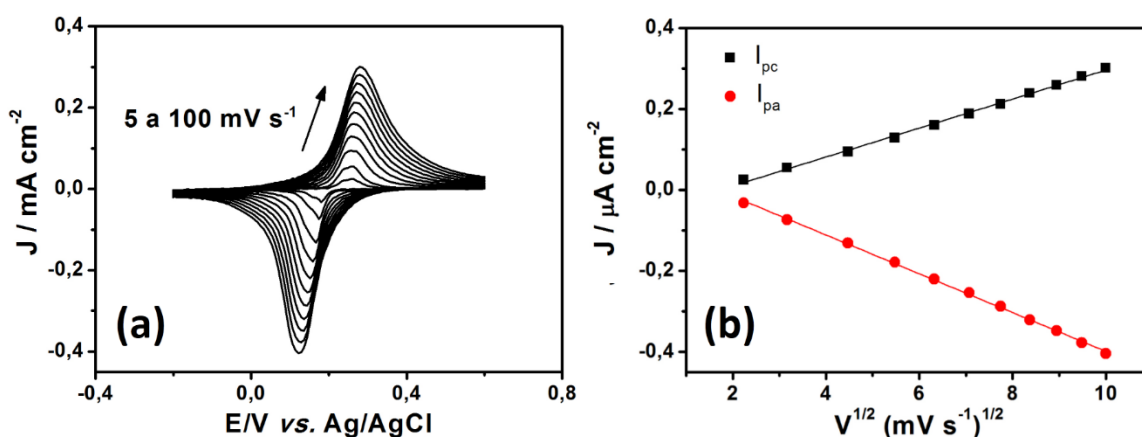


Figura 51: (a) Voltamogramas cíclicos em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH = 7, em diferentes velocidades de varredura para o filme N30Ru4. (b) Relação da intensidade de corrente dos picos com a raiz quadrada da velocidade de varredura.

A estabilidade do filme N30Ru4 também foi verificada em soluções aquosas de NaCl e LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH = 7,00), por 50 ciclos a 50 mV s<sup>-1</sup> (Figura 52). Em LiCl, o eletrodo não se mostrou estável, com mais de 90% de perda de sinal inicial. Em NaCl, entretanto, o compósito se mostrou bastante estável, com menos de 10% de perda, num comportamento bastante similar ao em KCl. Esse efeito, que não é observado no material a base de AP, pode ser atribuído ao tamanho de cela do PR, que é maior que

o do AP, por isso o bom comportamento em NaCl, mas não grande suficiente para acomodar íons hidratados de  $\text{Li}^+$ , causando a saturação de seus sítios. Esse efeito pode ser melhor compreendido comparando-se o tamanho do raio hidratado dos íons estudados com o parâmetro de cela dos análogos, conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5: Relação de raios hidratados de cátions alcalinos e parâmetro de cela do AP e PR.<sup>[118, 214]</sup>

	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Li}^+$
Raio hidratado (Å)	1,25	1,83	2,37
<hr/>			
	AP	PR	
Parâmetro de cela (Å)	10.16	10.42	

A diferença do perfil voltamétrico do PR em KCl e NaCl pode ser associado às diferenças de afinidade dos cátions no PR, a presença de formas solúveis e insolúveis do análogo, e à uma coordenação assimétrica dos íons.<sup>[215, 216]</sup> A boa estabilidade do filme em NaCl é um resultado bastante interessante, uma vez que amplia a gama de aplicações do compósito, principalmente na área de sensores.

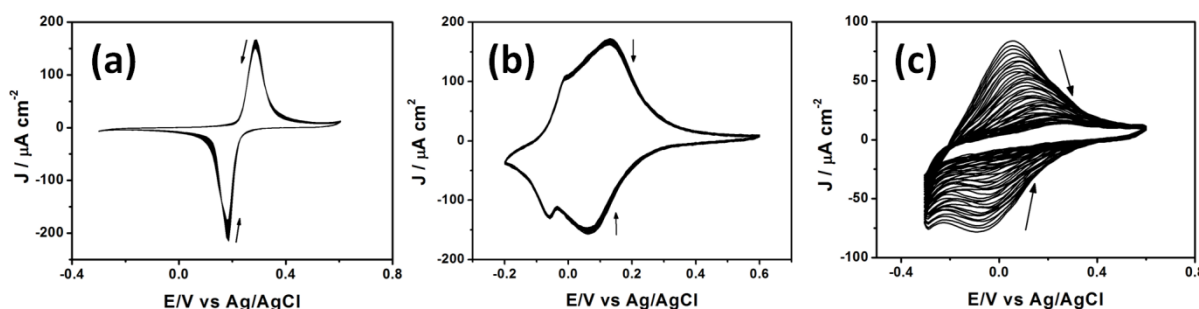


Figura 52: Voltamogramas cíclicos (50 ciclos) de N30Ru4 em(a) KCl, (b) NaCl e (c) LiCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Velocidade de varredura: 50 mV s<sup>-1</sup>.

Os quatro filmes modificados em pH 4,00 (N05Ru4, N10Ru4, N20Ru4 e N30Ru4) foram caracterizados por espectroscopia UV-Vis. A Figura 53 mostra os espectros dos 4 filmes. Uma banda centrada em aproximadamente 550 nm é bastante evidente, o que dá a coloração púrpura dos filmes, característico do PR. A banda é atribuída à transferência de carga de intervalência entre os estados de oxidação de valência mista do ferro e rutênio:  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{NCRu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{NCRu}^{\text{III}}$ .<sup>[144, 145]</sup> A transmitância dos

filmes N05Ru4, N10Ru4, N20Ru4 e N30Ru4 em 550nm é de 81,5%, 72,1%, 66,7% e 55,3%, respectivamente.

A formação do PR também foi confirmada por DRX (Figura 54). Picos característicos do PR podem ser observados em 16,9 (200), 23,9 (220), 34,4 (400) e 38,2 (420), atribuídos a uma estrutura cúbica de face centrada. Os picos alargados indicam um tamanho de partícula reduzido, que calculado através da equação de Scherrer fornece um valor em torno de 30 nm, tamanho menor que o observado pelas imagens de MEV, calculado em torno de 50 nm.

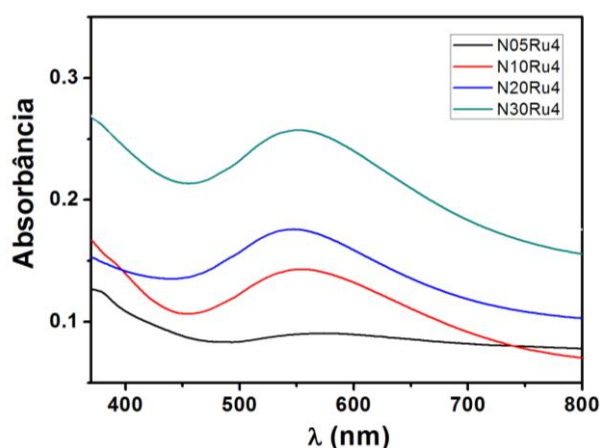


Figura 53: Espectros UV-Vis dos filmes modificados com PR.

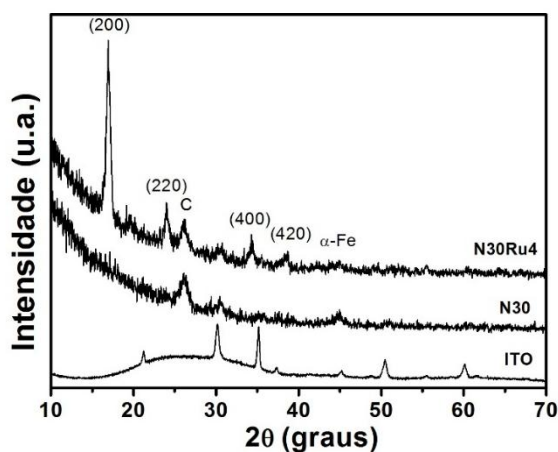


Figura 54: Difratogramas de raios X do filme antes e após a modificação.

A espectroscopia Raman também confirma a formação do compósito NTC/PR, nos três diferentes pHs, sendo o espectro N30Ru4 representativo dos filmes modificados em pH = 4,00 (Figura 55). Os espectros foram coletados diretamente dos filmes e apresentam, antes da modificação, as bandas características de MWCNT: banda D ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ), G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ), G' ( $2705\text{ cm}^{-1}$ ) e D' ( $1618\text{ cm}^{-1}$ ), que já foram



discutidas previamente. Após a modificação com PR, novas bandas podem ser observadas. As bandas em 2179 e 2101  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento  $\text{C}\equiv\text{N}$  associado à espécie oxidada ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) e reduzida ( $\text{Ru}^{\text{II}}$ ) respectivamente. Em 480 e 533  $\text{cm}^{-1}$ , vibrações M-C aparecem, enquanto que a banda em 270  $\text{cm}^{-1}$  pode ser associada a distorções na vibração Ru-CN. [217, 218]

O detalhe na Figura 55 mostra uma maior aproximação na região das bandas D e G dos NTCs. Percebe-se que, após a modificação do filme nos pHs ácidos, ocorre um deslocamento da banda G para maiores número de onda, de 1580 para 1584  $\text{cm}^{-1}$ . Além disso, ocorre uma intensificação do ombro em 1618  $\text{cm}^{-1}$  referente à banda D'. Essa intensificação pode ser medida através da relação  $I_{\text{G}}/I_{\text{D'}}$ , calculada através da área das duas bandas obtidas por deconvolução. Enquanto que essa relação é de aproximadamente 25,00 para o filme N30, no filme N30Ru2 ela é de 22,53, caindo drasticamente para 11,69 no filme N30Ru4. Os dois efeitos observados estão relacionados com o grau de desordem estrutural dos NTCs, que aumenta após a formação do PR. Essa maior desordem pode ser atribuída à interação existente entre os dois materiais, que se dá através da dopagem tipo-p dos NTCs causada pela transferência eletrônica dos NTCs para os íons  $\text{Fe}^{\text{III}}$  do PR.[219] É observado que o aumento de “buracos” nos NTCs, causados por este tipo de dopagem, leva a um deslocamento da banda G para maiores números de onda, como observado neste sistema NTC/PR.[220]

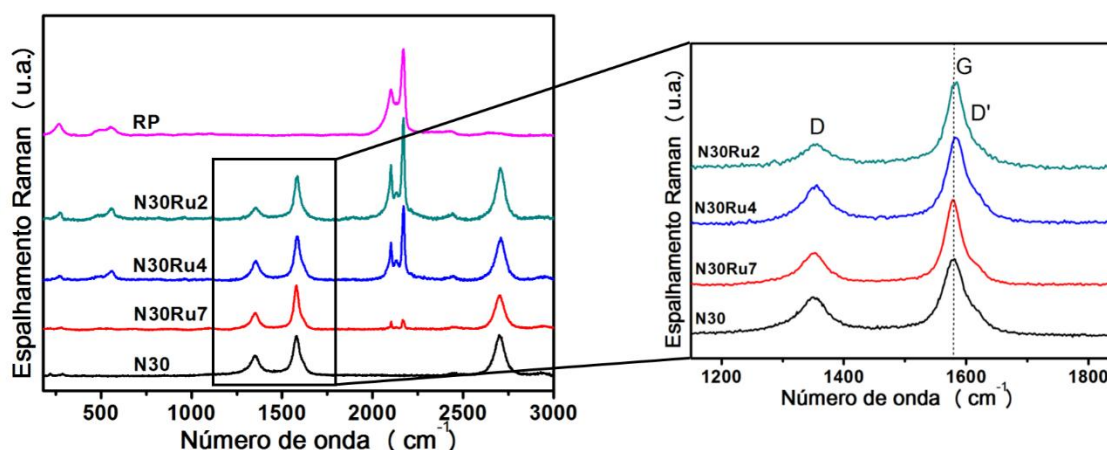


Figura 55: Espectros Raman de filmes antes da modificação, modificado em diferentes pHs e do PR puro.

Para um melhor entendimento do comportamento dos eletrodos em diferentes potenciais, um estudo de espectroeletróquímica Raman foi realizado com o filme

N30Ru4 em KCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> (Figura 56). As bandas de estiramento C≡N possuem uma clara dependência com o potencial aplicado. Em potenciais oxidantes, como 1,0 e 0,6 V, todas as bandas características do PR podem ser observadas, isto é, o estiramento Fe<sup>III</sup>-NC e Ru<sup>II</sup>-CN em 2170 e 2101 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Quando o potencial aplicado é suficiente para reduzir o PR (i.e. ≤ 0.1 V), ocorre um deslocamento da banda em 2170 cm<sup>-1</sup> para 2142 cm<sup>-1</sup>, referente à redução das espécies de ferro e consequente aparecimento da banda Fe<sup>II</sup>-NC. Apesar da banda Ru<sup>II</sup>-CN ser mantida em potenciais menores, sua intensidade é bastante diferente entre a forma reduzida e oxidada. Esse comportamento pode ser atribuído ao efeito de Raman ressonante que o PR (oxidado) sofre com o laser Ar<sup>+</sup>, que tem comprimento de onda (514,5 nm) bastante próximo à transição eletrônica do PR (550 nm).

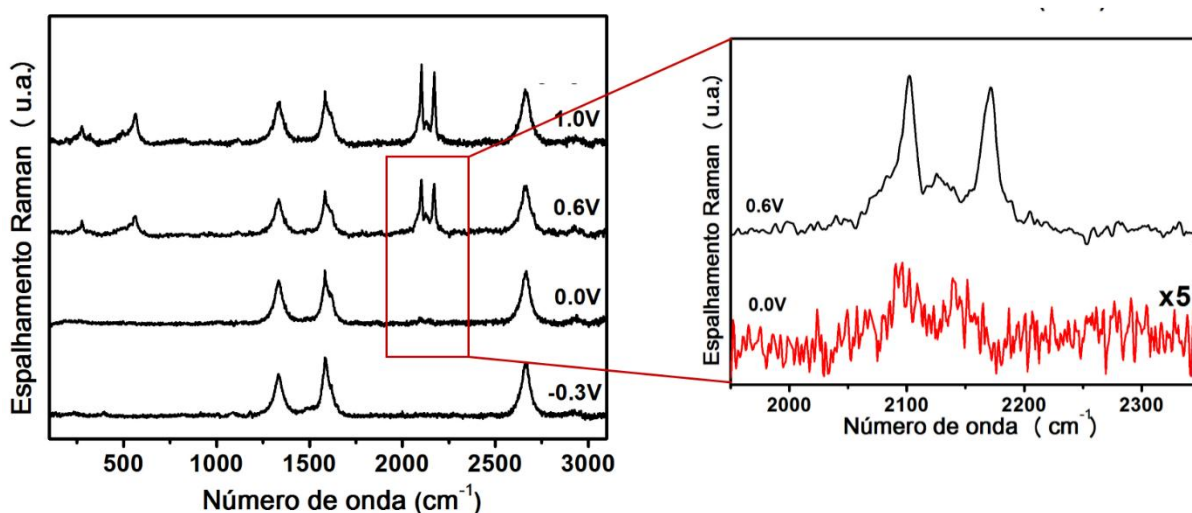


Figura 56: Espectroeletróquímica Raman do filme N20Ru4 em KCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>.

Em resumo, os resultados apresentados confirmam a viabilidade da proposta, onde através da substituição das espécies em solução por [K<sub>4</sub>[Ru(CN)<sub>6</sub>]], a rota de obtenção de nanocompósitos NTC/AP pôde ser adaptada, produzindo nanocompósitos do tipo NTC/PR bastante estáveis. Assim como para o outro análogo, a morfologia dos filmes é dependente do pH de eletrodeposição utilizado, tendo a estabilidade do material relação direta com o tipo de morfologia obtido. Até onde se sabe, este foi o primeiro relato de um nanocompósito formado entre NTCs e PR.

#### 4.3.2. Síntese do nanocompósito NTC/CoHCFe

A síntese do nanocompósito NTC/CoHFe teve por objetivo verificar se seria possível a formação de um AAP pela rota do grupo, através da substituição das espécies metálicas no interior dos NTCs. Assim sendo, filmes de NTC-Co foram submetidos aos estudos de modificação.

De forma similar ao AP, a forma mais comum de se formar o CoHCFE é através da mistura de uma solução aquosa de  $[K_3[Fe(CN)_6]]$  em  $CoCl_3$ , na presença de KCl, em  $pH = 2,00$ . Para a formação do análogo a partir dos filmes NCo, foram realizadas voltametrias cíclicas apenas na presença de  $K_3[Fe(CN)_6]$  e KCl.

O primeiro estudo realizado para a formação do CoHCFE foi determinar o pH de eletrodeposição, uma vez que a rota para a formação do compósito NTC-Fe/AP permite utilizar  $pH = 7,00$ . A Figura 57 apresenta as voltametrias cíclicas de filmes NCo em  $[K_3[Fe(CN)_6]]$   $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$  e KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , de  $-0,3$  a  $1,0 \text{ V}$ , nos  $pHs = 2,00, 4,00$  e  $7,00$ . Os filmes formados serão denominados NCoFe2, NCoFe4 e NCoFe7, respectivamente.

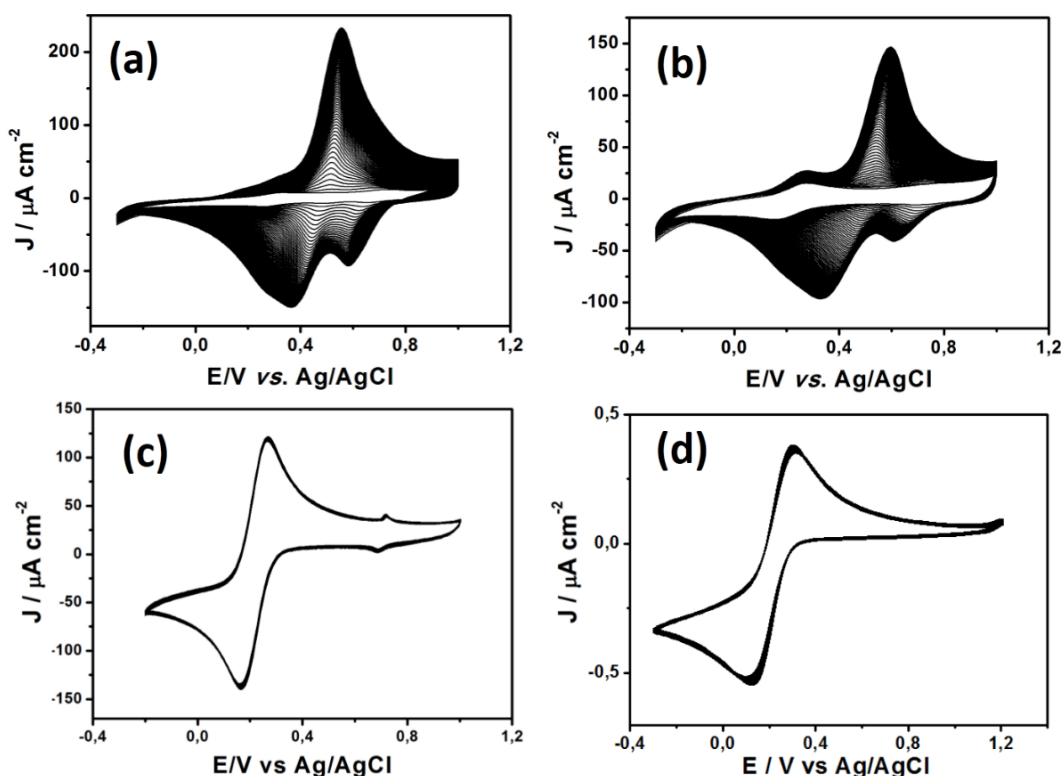


Figura 57: 100 ciclos voltamétricos dos filmes NCo em  $[K_3[Fe(CN)_6]]$   $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$  e KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  nos  $pHs = 2,00$  (a),  $4,00$  (b) e  $7,00$  (c) e um filme de NTC comercial (d). Velocidade de varredura:  $50 \text{ mV s}^{-1}$

Inicialmente, os perfis voltamétricos apresentam majoritariamente o par redox característico das espécies  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  em solução, com  $E_{1/2} = 0,28\text{V}$ . Assim como no sistema do púrpura de rutênio, não foi possível a formação eficiente do análogo em pH neutro, onde apenas um pequeno processo, de corrente praticamente constante ao longo dos 100 ciclos, é observado. Para os filmes modificados em meio ácido, além do par redox das espécies em solução, outros dois pares podem ser observados, com  $E_{1/2}$  em aproximadamente 0,50 V e 0,70 V. Ao contrário do azul da Prússia, o sistema de comportamento redox que envolve espécies do tipo CoHCFé é extremamente complexo. O composto CoHCFé envolve duas diferentes espécies metálicas que podem estar presentes em dois estados de oxidação diferentes ( $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$  e  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ). Essas espécies, em ambos os estados de oxidação possíveis, podem se combinar em diferentes proporções, gerando inúmeros tipos de sinais redox, fazendo com que uma atribuição definitiva dos processos redox seja inadequada.<sup>[128, 138]</sup> O que se tem observado, através de estudos de XPS e espectroeletrólítica Raman, em conjunto com voltametrias cíclicas de diferentes estruturas CoHCFé, é que o primeiro e o segundo processo referem-se, respectivamente às transições  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  e  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ .<sup>[221, 222]</sup> Entretanto, essa é uma atribuição bastante geral, uma vez que já se pôde observar espécies do tipo  $\text{KCo}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ , mostrando que de fato essa não é uma atribuição definitiva.<sup>[128]</sup> O que ocorre realmente é uma oxidação simultânea das espécies de ferro e cobalto ao longo da varredura anódica, havendo uma alteração nas proporções  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ . Porém o que se observa, é que a relação  $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$  diminui mais significativamente em potenciais maiores que a diminuição  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ , por isso a atribuição dos pares redox é feita dessa forma.

Nos dois filmes, a corrente dos processos redox é crescente até o último ciclo, indicando que a deposição ocorre continuamente sobre os filmes NCo. O incremento de corrente ao longo dos ciclos também é dependente do pH, sendo que o menor pH apresenta uma evolução de corrente dos processos muito mais acentuada que em pH = 4,00, já nos primeiros ciclos. Esse comportamento fica mais claro se comparadas as densidades de corrente do último ciclo de cada filme, onde estas apresentam-se mais intensas nos filmes modificados em pH = 2,00.

Para verificar o uso das espécies de cobalto presentes nos filmes NCo, para a formação do composto NTC/CoHCFé, foram realizadas voltametrias cíclicas com um

filme de NTC comercial, sem a presença de resíduo metálico. A Figura 57d mostra as sucessivas voltametrias obtidas nesse sistema, onde não ocorre o desenvolvimento de nenhum processo redox até o último ciclo, mostrando apenas o par referente ao ferricianeto em solução.

Esse resultado confirma que as espécies de cobalto provenientes dos NTCs é fundamental e essencial a formação do análogo CoHCFe. Isto também confirma a capacidade de se adaptar a rota de formação de nanocompósitos NTC/AP para a obtenção de nanocompósitos do tipo NTC/AAP através da substituição das espécies metálicas incorporadas nos NTCs. Esse dado, somado ao mesmo comportamento obtido no sistema do púrpura de rutênio, na Figura 45, abre a possibilidade de obtenção de inúmeros nanocompósitos de NTC/AAP pela rota previamente desenvolvida. Através da substituição das espécies em solução, é possível alterar a espécie metálica ligada ao carbono do grupamento ciano ( $M'$ ), com a utilização de soluções  $X_y[M'(CN)_6]^y$ , enquanto que a troca das espécies metálicas presentes nos NTC (provenientes da rota de síntese), permite o controle da espécie ligada ao nitrogênio ( $M$ ), substituindo o papel de sais do tipo  $MCl_y$  na rota tradicional de obtenção de HCM ( $XM[M'(CN)_6]$ ). Assim sendo, através da modulação destes dois parâmetros, torna-se possível a combinação de inúmeros metais na formação dos mais variados hexacianometalatos.

Para confirmar a modificação dos filmes, voltametrias cíclicas em eletrólito de suporte ( $KCl\ 0,1\ mol\ L^{-1}$ ) foram realizadas, conforme mostrado na Figura 58. A comparação da voltametria do filme NCoFe7 com a do filme NCo sem qualquer modificação mostra uma mínima alteração do perfil voltamétrico, indicando que neste pH praticamente não houve eletrodeposição do análogo. Enquanto que em  $pH = 7,00$  praticamente não há formação de material, nos  $pHs = 4,00$  e  $2,00$  essa formação é evidente. Entre os pHs ácidos, porém, existe diferença entre os materiais formados. Se por um lado o filme NCoFe4 apresenta processos redox mais definidos, o filme NCoFe2 apresenta os mesmos pares mais alargados, indicando diferentes estruturas de CoHCFe formadas. Esse comportamento pode estar associado à cinética de formação do análogo, uma vez que em  $pH = 4,00$  a formação ocorre mais lentamente que em  $pH = 2,00$ , como observado e discutido anteriormente para o sistema NTC/PR. Além dos dois pares redox previamente mencionados, um pequeno ombro de oxidação em  $0,28\ V$  e a respectiva redução em aproximadamente  $0,25\ V$  (sobreposto

pelo outro processo) ocorrem. Esse processo diz respeito à oxidação e redução das espécies de ferricianeto em um ambiente estequiométrico diferente dos outros pares.<sup>[121, 205]</sup>

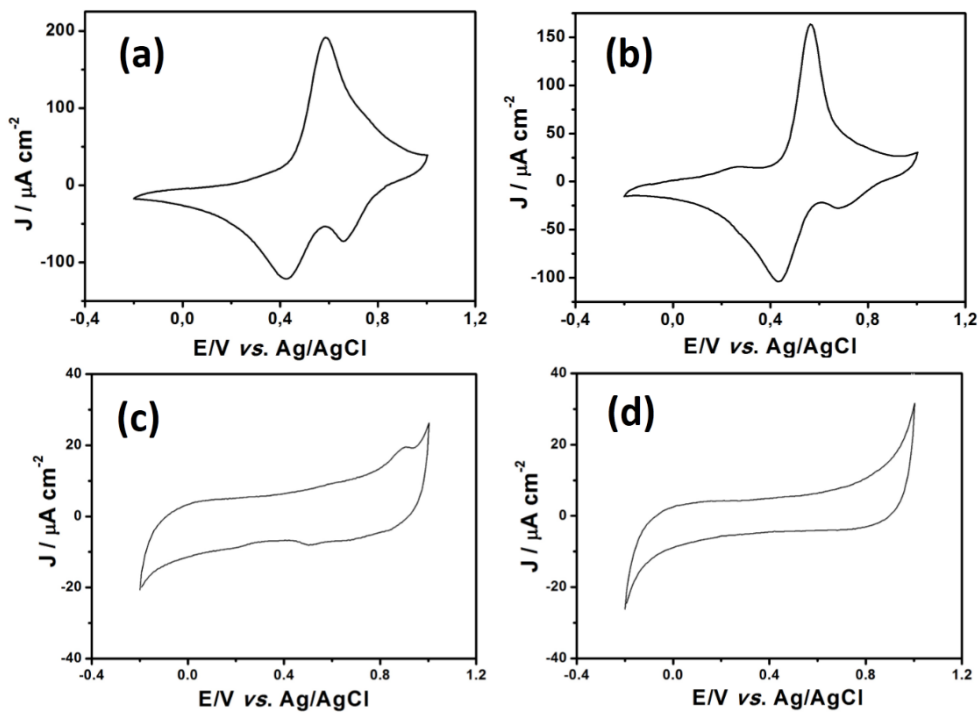


Figura 58: Voltamogramas cíclicos (3º ciclo) dos filmes NCoFe2 (a), NCoFe4 (b), NCoFe7 (c) e NCo (d) em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Velocidade de varredura: 50 mVs<sup>-1</sup>.

A estabilidade dos filmes obtidos foi verificada por voltametria cíclica na presença de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, e comparada a de um branco, constituído de um filme de CoHCFE depositado sobre ITO, na ausência de NTCs, pelo método tradicional (K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], KCl, CoCl<sub>3</sub>, pH = 2,00). Na Figura 59 estão apresentadas as 100 voltametrias realizadas.

Pode-se observar que ambos os filmes modificados apresentam alta estabilidade, com menos de 5% de perda de sinal ao final dos estudos. Apesar do branco de CoHCFE apresentar uma estabilidade relativamente boa, se comparada, por exemplo, ao branco do PR, esta ainda se mostrou bastante inferior a obtida com os nanocompósitos, uma vez que teve perda de quase 20% de sinal. Este estudo novamente comprova a importância dos NTCs em melhorar significativamente a estabilidade do material.



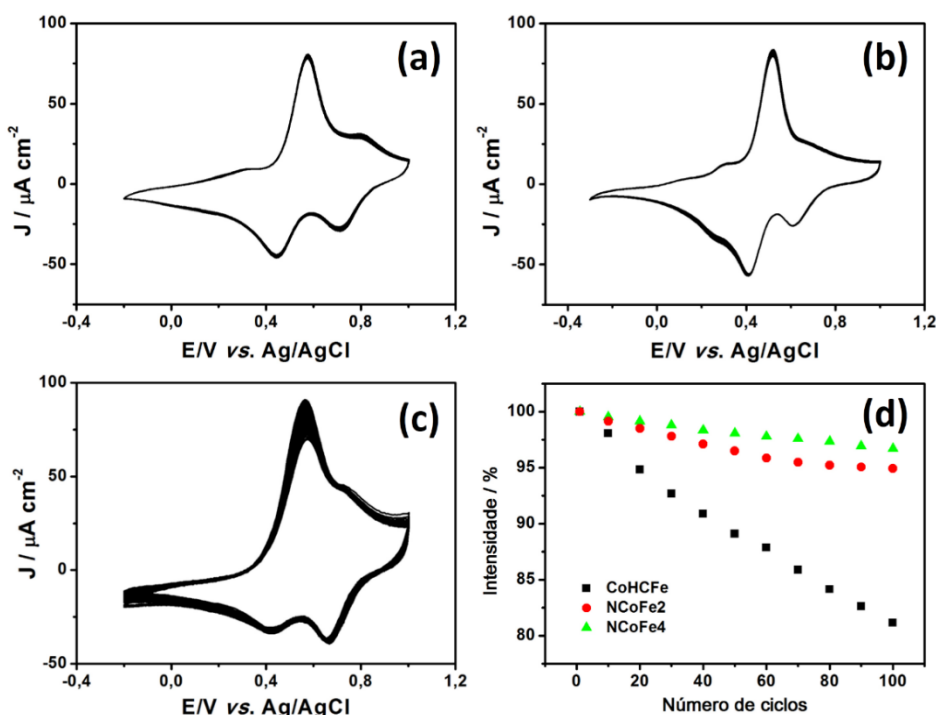


Figura 59: Voltametrias cíclicas de filmes NCoFe2 (a), NCoFe4 (b) e CoHCFE sobre ITO (c) em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> a 50 mVs<sup>-1</sup>. Variação da corrente de pico anódico ao longo dos ciclos para os três filmes (d).

Afim de se verificar a capacidade do análogo em suportar íons de maior raio (hidratado), estudos de estabilidade na presença de NaCl e LiCl (0,1 mol L<sup>-1</sup>) também foram realizados, conforme mostrado na Figura 60. Assim como em KCl, estão apresentadas as 100 voltametrias realizadas, e pode-se observar que ambos os filmes modificados apresentam alta estabilidade na presença de Na<sup>+</sup>. Assim como visto no perfil em KCl, em NaCl o filme modificado em pH = 2,00 apresenta seus processos redox mais alargados, devido a misturas de diferentes proporções estequiométricas do CoHCFE formado. Essas diferenças de estrutura do CoHCFE presentes no filme NCoFe2 podem explicar a maior estabilidade do material na presença de Li<sup>+</sup> se comparado ao filme NCoFe4. A presença de um maior número de sítios de coordenação incompleta ocasiona a formação de uma estrutura mais porosa, capaz de acomodar íons maiores como o Li<sup>+</sup>, fazendo com que sua inserção na estrutura ocasione menor deformação e/ou saturação destes sítios. Apesar disso, as duas modificações produziram filmes mais estáveis em LiCl se comparados ao compósito NTC/PR, e este, por sua vez, apresentou melhor comportamento em NaCl que o compósito NTC/AP, mostrando claramente o efeito do íon metálico na estrutura do

análogo, que afeta o tamanho da cela unitária bem como a coordenação dos sítios (dada pela proporção M/M').

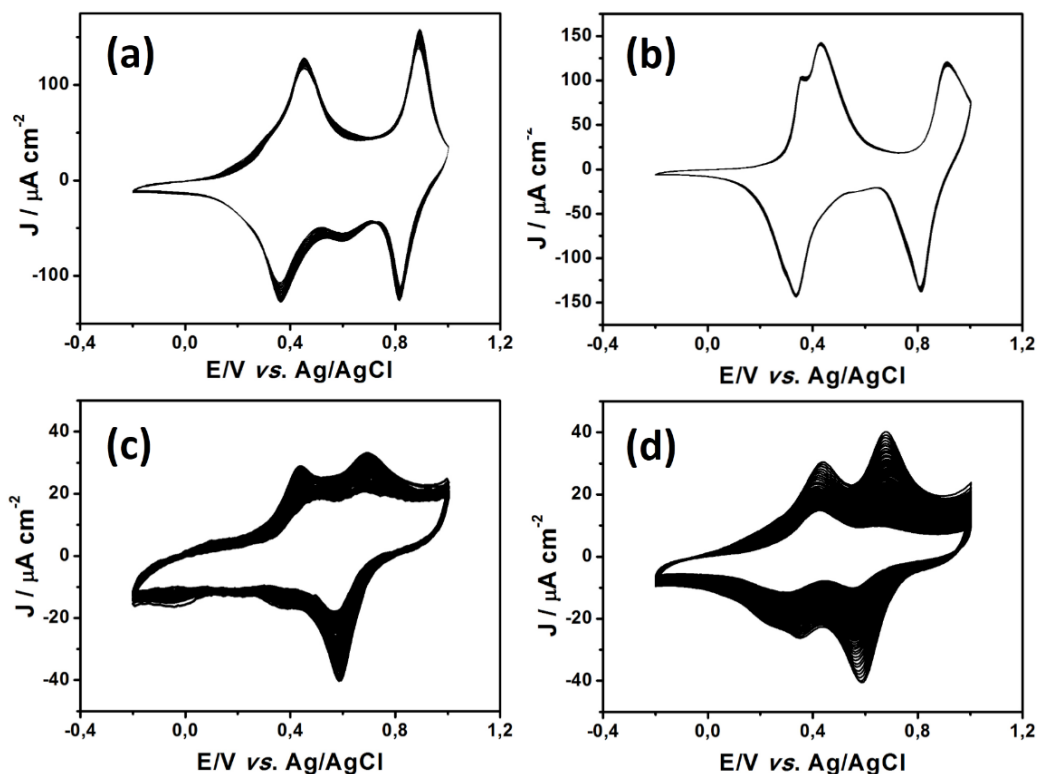


Figura 60: Voltametrias cíclicas dos filmes NCoFe2 (a,c) e NCoFe4 (b,d) em NaCl (a,b) e LiCl (c,d) 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Velocidade de varredura: 50 mVs<sup>-1</sup>.

Esse comportamento de alta estabilidade para ambos os filmes (obtidos em pH = 2,00 e 4,00) é bastante diferente do sistema NTC/PR. Considerando que a estabilidade do análogo formado está diretamente relacionada ao tipo de interação existente entre o análogo e os NTCs no compósito, espera-se então que ambos os filmes apresentem um contato bastante efetivo entre os dois materiais. Afim de verificar a morfologia dos filmes, imagens de MEV foram obtidas (Figura 61).

Tanto no filme NCoFe4 quanto no NCoFe2, diversos cubos de CoHCFé são vistos. Percebe-se que para o filme NCoFe2 a quantidade de material formada é bem mais acentuada em relação ao filme NCoFe4. De forma um tanto similar ao sistema NTC/Ru, o pH de eletrodeposição do análogo influenciou na morfologia dos filmes obtidos, devido às diferenças na velocidade com que a formação do análogo ocorre.

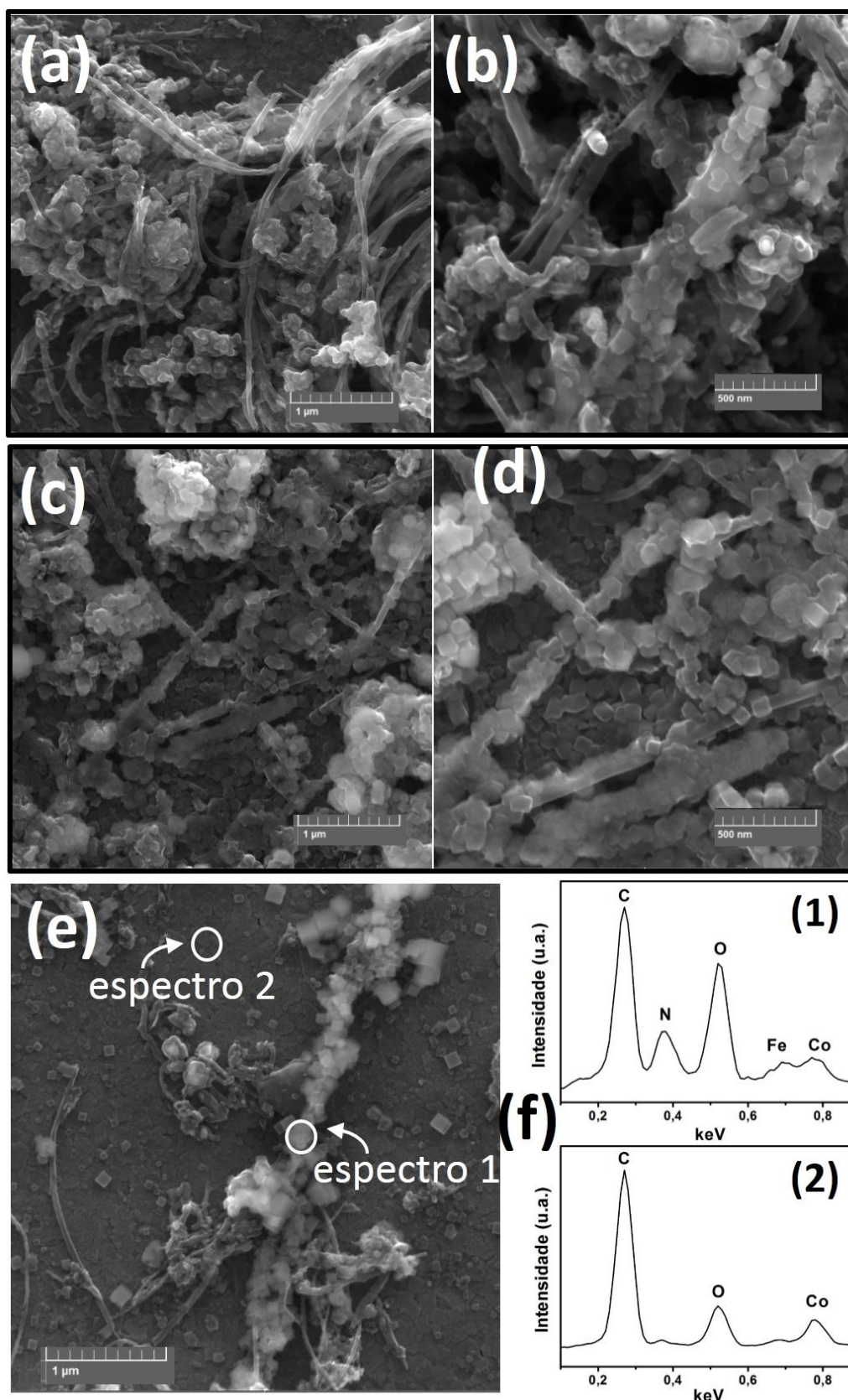


Figura 61: Imagens de MEV dos filmes NCoFe4 (a,b,e) e NCoFe2 (c,d). Espectro de EDS (f) do filme NCoFe4 sobre o CoHCFE (1) e sobre o substrato (2).

Enquanto que em pH 2,00 ocorrem cubos do CoHCFE por todo o filme, tanto sobre os NTCs quanto sobre o substrato de ITO, em pH 4,00 os cubos aparecem de forma mais localizada sobre os NTCs. A diferença desse sistema em relação ao NTC/PR, porém, é a presença de outras partículas de carbono e cobalto provenientes da capa de recobrimento dos NTCs. Após o tratamento e dispersão, parte destas partículas permaneceram no filme, recobrindo o substrato de ITO. Dessa maneira, durante a modificação dos filmes, o CoHCFE é formado também sobre estas partículas, e não somente sobre NTCs e substrato. O fato de o CoHCFE depositado se encontrar ancorado sobre alguma partícula de carbono, seja ela NTC ou não, sem contato direto com o substrato de ITO, permite que todo o material formado apresente maior estabilidade, como observado no teste em NaCl. O espectro de EDS obtido do filme NCoFe4 também confirma a formação do análogo, pelo aparecimento dos picos referentes ao Fe e ao N na região onde o CoHCFE é presente, ausentes na região do substrato.

Os filmes NCoFe4 e NCoFe2 também foram caracterizados por DRX e espectroscopia Raman (Figura 62 e 63).

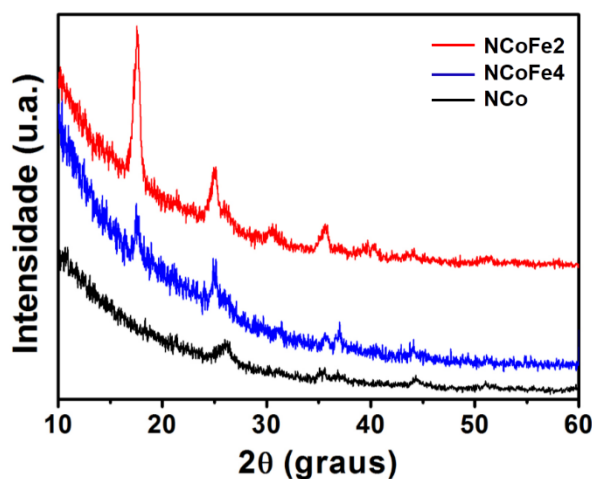


Figura 62: Difratogramas de raios X dos filmes NCo (preto), NCoFe4 (azul) e NCoFe2 (vermelho).

Nas difratometrias, é possível observar os picos característicos da estrutura cfc do CoHCFE para ambos os filmes modificados, com picos centrados em 17,5 (200), 25,0 (220), 35,4 (400) e 39,2 (420). Entre os filmes, também ocorre um aumento da relação C(002)/Co(111) com a modificação, indo de 1,17 (NCo), para 1,24 (NCoFe4) e 1,88 (NCoFe2), indicando que as espécies metálicas de cobalto estão sendo

consumidas para a síntese do análogo. Pelas difratometrias, também foi possível determinar o parâmetro de cela do análogo formado, de 10,10 Å para os dois filmes. Esse valor condiz com uma estrutura intermediária, apresentada por análogos com misturas de cobalto em diferentes estados de oxidação ( $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ ), levando a uma leve deformação da estrutura cubica, devido ao maior ( $\text{Co}^{\text{II}}$ ) e menor ( $\text{Co}^{\text{III}}$ ) comprimento de ligação Co-N.<sup>[131, 221]</sup> Apesar do parâmetro similar entre os dois filmes, a largura a meia altura do filme modificado em pH = 2,00 se mostrou aproximadamente 0,15 graus maior do que o filme NCoFe4. Isso pode indicar, além de um menor tamanho de partícula, uma possível mistura de CoHCFE de estruturas levemente diferentes, devido às várias relações Co/Fe presentes.<sup>[221]</sup>

Nos espectros Raman (Figura 63) é possível observar, ainda que pouco intensas, as bandas características das vibrações  $\text{C}\equiv\text{N}$  após a modificação dos filmes. A posição destas bandas é bastante influenciada não só pelos estados de oxidação das espécies metálicas, mas também pela proporção estequiométrica em que eles se apresentam. O filme NCoFe4 apresenta duas bandas mais definidas na região de 2000 a 2200  $\text{cm}^{-1}$ , centradas em 2131 e 2167  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto que o filme NCoFe2 apresenta bandas centradas em 2095, 2113, 2129, 2167  $\text{cm}^{-1}$  e um pequeno ombro em 2203  $\text{cm}^{-1}$ . As vibrações CN ocorrem em número de onda maior com o aumento do estado de oxidação do metal a ele ligado, tanto quando ligado ao C quanto ao N. As bandas bastante deslocadas para maiores energias têm sido atribuídas a um estado completamente oxidado do material, numa vibração  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}$ . O pequeno ombro em 2203  $\text{cm}^{-1}$  do filme NCoFe2 pode ter essa atribuição. A ausência desta banda no filme NCoFe4 indica que as espécies tanto de ferro quanto de cobalto encontram-se em estados menos oxidados. O fato deste filme apresentar menos bandas, também pode indicar uma maior homogeneidade do CoHCFE formado, com proporções de Co/Fe nos diferentes estados de oxidação bem definidas. Isso pode ser relacionado com o perfil voltamétrico dos dois materiais. Enquanto que a modificação menos ácida gera pares mais definidos na voltametria, o filme modificado em pH = 2,00 apresenta picos redox mais alargados, mostrando diferentes proporções entre as espécies metálicas de diferentes estados de oxidação, ou seja, misturas de estruturas, consequentemente apresentando mais bandas nos espectros Raman. A banda em menor número de onda, centrada próximo de 2094  $\text{cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$ , enquanto que as bandas intermediárias (2113, 2129, 2167

$\text{cm}^{-1}$ ) referem-se a estados intermediários  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}$  e  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$ , onde a proporção  $\text{Fe}^{\text{III}}$  aumenta com o aumento do número de onda.<sup>[138, 222]</sup> Além das bandas de estiramento CN, uma pequena banda próximo de  $258 \text{ cm}^{-1}$  atribuída à vibração Fe-CN é observada. A proporção entre Co/Fe também pode ser estimada pela posição das bandas. Enquanto que o filme NCoFe4, com apenas duas bandas, indica uma distribuição estreita de Co/Fe entre 1,3 e 1,5, o filme NCoFe2 pode apresentar uma proporção Co/Fe de 1 até 2, com inúmeras frações entre eles.<sup>[128]</sup> Isso mostra, novamente, a influência dos parâmetros de deposição sobre o tipo de CoHCFE formado. Como mencionado, esse comportamento na espectroscopia Raman pode ser relacionado com o perfil voltamétrico, que está associado à cinética de formação do material. Como também visto para o sistema NTC/PR, menores pHs levam a uma deposição mais rápida e desuniforme do AAP, fazendo com que, no caso do CoHCFE, diferentes estruturas sejam formadas. Enquanto que o crescimento menos acelerado, em pH 4,00, permite a síntese de um CoHCFE de estrutura mais bem definida.

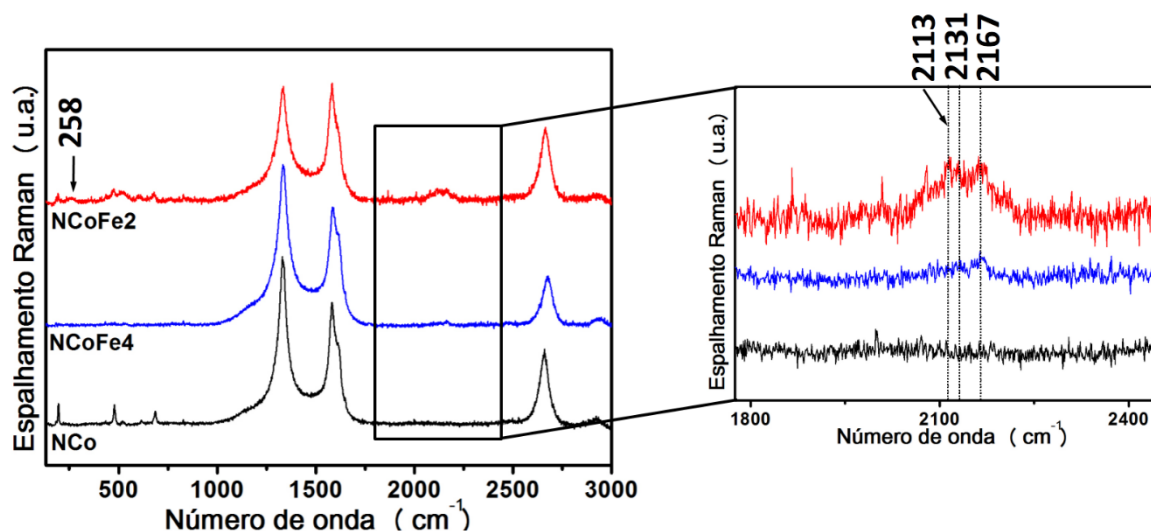


Figura 63: Espectros Raman dos filmes NCo (preto), NCoFe4 (azul) e NCoFe2 (vermelho).

Espectroeletróquímica UV-Vis também foi realizada com os dois filmes modificados. Ambos os filmes apresentam absorção na faixa de 520 nm, que condiz com o espectro de espécies  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$ .<sup>[139]</sup> Essa banda refere-se a transição de intervalência  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}$ . As análises anteriores já indicavam que o filme modificado em pH = 2,00 apresentava uma mistura de compostos CoHCFE, enquanto que as caracterizações do NCoFe4 indicavam uma espécie mais uniforme.



Os espectros UV-Vis indicam esse mesmo comportamento, como mostrado na Figura 64.

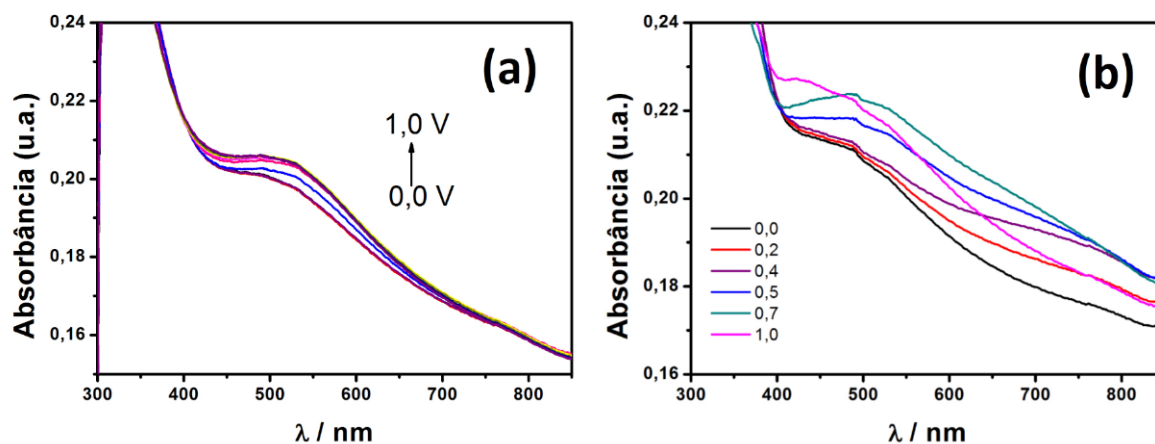


Figura 64: Espectroeletróquímica UV-Vis dos filmes NCoFe4 (a) e NCoFe2 (b) em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> com potenciais variando de 0,0 a 1,0V.

No filme NCoFe4, nenhuma alteração na posição da banda é observada com a alteração do potencial. Ocorre apenas um incremento na sua absorvância, chegando a um máximo em 0,5 V. Isso corresponde a um aumento das espécies de oxidação intermediária ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{III}}$ , ou  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$ ) responsáveis por esta banda de absorção, sendo coerente este comportamento.

Já no filme NCoFe2 um comportamento eletrocromático bem mais evidente pode ser observado, provavelmente devido à mistura de diferentes CoHCFes na amostra. Quando oxidado até 0,4 V, além da banda em 520 nm, uma banda larga em aproximadamente 700 nm cresce, até um máximo em aproximadamente 0,7 V. Essa faixa de potencial corresponde exatamente a região onde as espécies de oxidação intermediária se apresentam. Uma vez que este filme demonstrou apresentar diferentes proporções estequiométricas e estruturas do CoHCFe, isso faz com que ele tenha diferentes ambientes de ligação  $\text{Fe}^{\text{II(I)}}\text{-CN-Co}^{\text{II(I)}}$ , com energias distintas, permitindo o aparecimento de bandas em diferentes regiões.

Apesar das diferenças espectrais com a aplicação do potencial para o filme NCoFe2, este não se apresentou como um bom material para aplicações eletrocromáticas, visto que sua variação de absorvância com os potenciais aplicados chega a menos de 0,02. Entretanto, devido à alta estabilidade de ambos os materiais, a aplicação dos mesmos como sensor se torna bastante promissora.

Considerando a utilização de espécies metálicas provenientes dos NTCs-Co para a formação do compósito NTC/CoHCFE, pode-se dizer que a rota de síntese do compósito NTC-Fe/AP foi adaptada com êxito. Os filmes nanocompósitos formados possuem morfologia dependente do pH de eletrodeposição, resultando em diferentes interações entre o análogo e os NTC-Co. Devido a partículas de cobalto recobertas por carbono remanescentes das capas de recobrimento dos NTCs, praticamente todo o CoHCFE formado se encontra em contato com formas de carbono (mas principalmente NTCs), dificilmente sendo visto sobre o ITO. Isso confere uma alta estabilidade tanto para o filme depositado em pH 4,00 quanto em 2,00.

#### 4.4.APLICAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS NTC/AAP COMO SENSORES DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A forma reduzida do PR, assim como a do AP, apresenta um efeito catalítico na redução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, conforme mostrado nas equações (7) e (8) e esquema da Figura 65. Algumas estruturas de CoHCFE também vêm apresentando bons resultados como sensor. Dessa forma, os nanocompósitos NTC/FeHCRu e NTC/CoHCFE foram testados como sensores de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

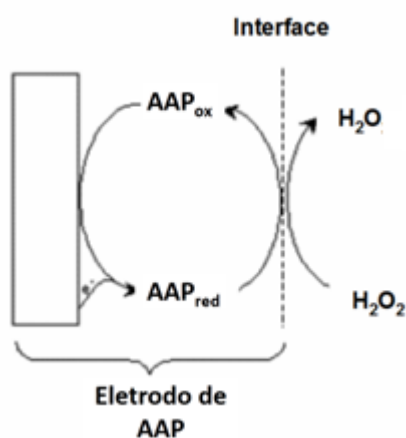
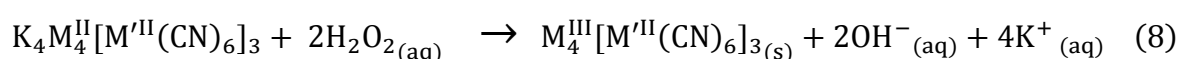
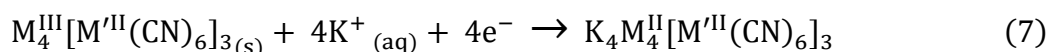


Figura 65: Esquema da ação catalítica de AAP na redução do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>[223]</sup>

Primeiramente foram realizadas voltametrias na ausência e na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ). Na Figura 66a,b, percebe-se uma resposta dos dois eletrodos frente ao peróxido de hidrogênio, com uma boa diferença de sinal próximo de 0,0 V, sendo esse um ótimo potencial de determinação, uma vez que pode diminuir o efeito de interferentes numa eventual amostra real.

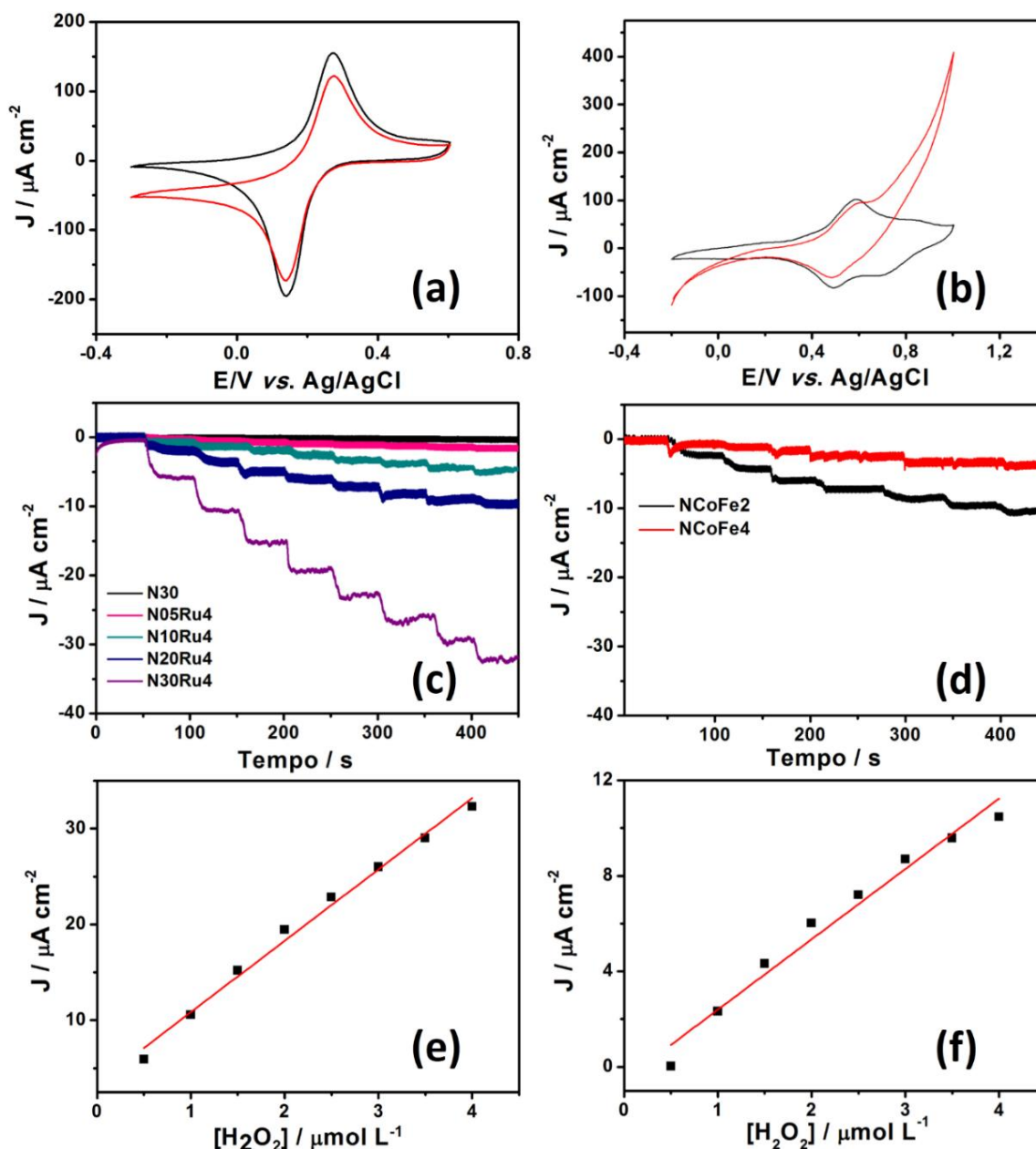


Figura 66: Voltametrias cíclicas na ausência (preto) e presença (vermelho) de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  dos filmes N30Ru4 (a) e NCoFe2 (b), em tampão fosfato, pH 7,00. Cronoamperogramas de determinação de peróxido de hidrogênio para os nanocompósitos NTC/PR (c) e NTC/CoHCFE (d). Curva analítica obtida para o filme N30Ru4 (e) e NCoFe2 (f).

Para as determinações de peróxido de hidrogênio, 20 µl de uma solução estoque de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram sucessivamente adicionados em 40 mL de tampão fosfato, pH = 7,00 num potencial de 0,0 V (vs. Ag/AgCl 3M), gerando concentrações finais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 5,00×10<sup>-7</sup> a 40,0×10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>. Os cronoamperogramas do filme N30, dos 4 filmes nanocompósitos de PR (N05Ru4, N10Ru4, N20Ru4 e N30Ru4), bem como os filmes NCoFe2 e NCoFe4 são apresentados. Todos os filmes apresentaram resposta frente à determinação de peróxido de hidrogênio nessa faixa de concentração, com destaque para os filmes N20Ru4 e N30Ru4, de maior sensibilidade. Essa melhor resposta dos filmes modificados com PR frente ao análogo CoHCFE pode ser associado ao comportamento catalítico já bastante conhecido de compostos de rutênio como um todo. Observa-se também, entre os filmes modificados com PR, um aumento na quantidade de PR depositado leva a um aumento da sensibilidade do sensor, assim como o filme NCoFe2, que apresenta maior teor de CoHCFE, apresenta maior sensibilidade que o filme NCoFe4.

A partir das cronoamperometrias as curvas analíticas foram obtidas e a curva do filme N30Ru4 é apresentada, devido a sua maior sensibilidade. De acordo com a literatura, o cálculo dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) de um sensor eletroquímico deve ser realizado com as menores concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, uma vez que se deve utilizar a matriz contendo o composto de interesse na faixa de concentração próxima ao limite de detecção.<sup>[224]</sup> LD e LQ são parâmetros de desempenho analítico onde LD representa a menor concentração da substância em análise que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, e o valor de LQ, corresponde a menor concentração da substância em exame que pode ser medida utilizando um determinado procedimento experimental. Esses parâmetros podem ser calculados através das equações (9) e (10), respectivamente:

$$LD = 3 SD / \text{coeficiente angular da curva} \quad (9)$$

$$LQ = 10 SD / \text{coeficiente angular da curva} \quad (10)$$

onde SD corresponde ao desvio padrão dos valores de corrente referente a 10 medidas do branco, determinado de acordo com as recomendações da IUPAC.<sup>[225, 226]</sup>

Para a faixa de concentração estudada, os eletrodos apresentaram boa linearidade, com  $r^2 = 0,99$  para todos os nanocompósitos. Se comparados ao compósito NTC/AP obtido de maneira similar,<sup>[16]</sup> os filmes modificados com PR

apresentam melhores LD e LQ, mas menor sensibilidade. Independente do eletrodo, entretanto, todos os sensores se mostram bastante promissores, uma vez que as determinações foram realizadas em pH 7,00 e com potencial de 0,0V, sendo que grande parte dos sensores de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizando este tipo de material exige pHs ácidos ou potenciais acima de 0,3 V.

Existem poucos relatos de eletrodos modificados com PR e CoHCFE para determinação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , alguns dos quais, ainda misturam AP, conforme apresentado na Tabela 6.<sup>[227-229]</sup> No que diz respeito ao LD e LQ, os filmes NTC/PR (N30Ru4 e N20Ru4) deste trabalho apresentaram excelentes resultados, na faixa de  $\text{nmol L}^{-1}$ , mostrando o grande potencial para futuros estudos de nanocompósitos NTC/PR como sensores.

Tabela 6: Parâmetros analíticos de determinação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para diferentes eletrodos

<b>Eletrodo</b>	<b>LD / <math>\text{nmol L}^{-1}</math></b>	<b>LQ / <math>\text{nmol L}^{-1}</math></b>	<b>Sensibilidade / <math>\text{A M}^{-1}\text{cm}^{-2}</math></b>	<b>Referência</b>
<b>N05Ru4</b>	6.7	22.3	7.5	Este trabalho
<b>N10Ru4</b>	4.1	13.6	12.3	Este trabalho
<b>N20Ru4</b>	2.3	7.5	22.2	Este trabalho
<b>N30Ru4</b>	1.27	4.2	39.6	Este trabalho
<b>NCoFe2</b>	3,7	12,1	19,3	Este trabalho
<b>NCoFe4</b>	4,2	13,1	12,2	Este trabalho
<b>NTC/AP</b>	4.6	15.6	97.2	16
<b>RuO/FeHCRu sobre carbono vítreo</b>	1700	5900	939	205
<b>RP/carbono vítreo</b>	33	--	0.11	206
<b>CoHCFE sobre carbono vítreo</b>	270	--	--	207

#### 4.5.APLICAÇÃO DO COMPÓSITO NTC/PR COMO MATERIAL ELETROCRÔMICO

Uma vez que o compósito NTC/CoHCFé não apresentou eletrocromismo em nenhum dos filmes sintetizados, estudos de material eletrocromico foram realizados apenas com o compósito NTC/PR.

Enquanto que a forma oxidada do PR apresenta uma forte coloração púrpura, sua forma reduzida é incolor. Essa é uma excelente característica para aplicação do material como dispositivo eletrocromico. O primeiro estudo realizado com os nanocompósitos NTC/PR (N30Ru4, N20Ru4, N10Ru4 e N05Ru4), foi de espectroeletroquímica UV-Vis, afim de se determinar entre quais potenciais se observa a maior variação de transmitância. Nesse estudo, o espectro UV-Vis é obtido enquanto um potencial fixo é aplicado sobre o eletrodo de trabalho. Considerando que os processos redox do púrpura de rutênio ocorrem entre 0,0 e 0,5 V (Figura 48c), foram obtidos espectros em 0,0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5 V para os quatro filmes nanocompósitos. Na Figura 67 são apresentados os espectros obtidos para os nanocompósitos, bem como para um branco de PR depositado sobre ITO da maneira convencional, sem a presença dos NTCs.

Para todos os filmes, verifica-se que o máximo de variação na absorbância em 550 nm se dá entre os potenciais de 0,0 V e 0,4 V, sendo os espectros de 0,4, 0,5 e 0,6V sobrepostos uns aos outros. Esse comportamento é coerente com a voltametria cíclica obtida em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, cujos máximos e mínimos de corrente ocorrem dentro desta faixa de potencial. Essa variação de 0,4 V (0,4 – 0,0 V) para um máximo de variação de absorbância é bastante significativo, uma vez que a maioria dos materiais e dispositivos eletrocromicos exigem variações acima de 0,8V.<sup>[148, 230]</sup>



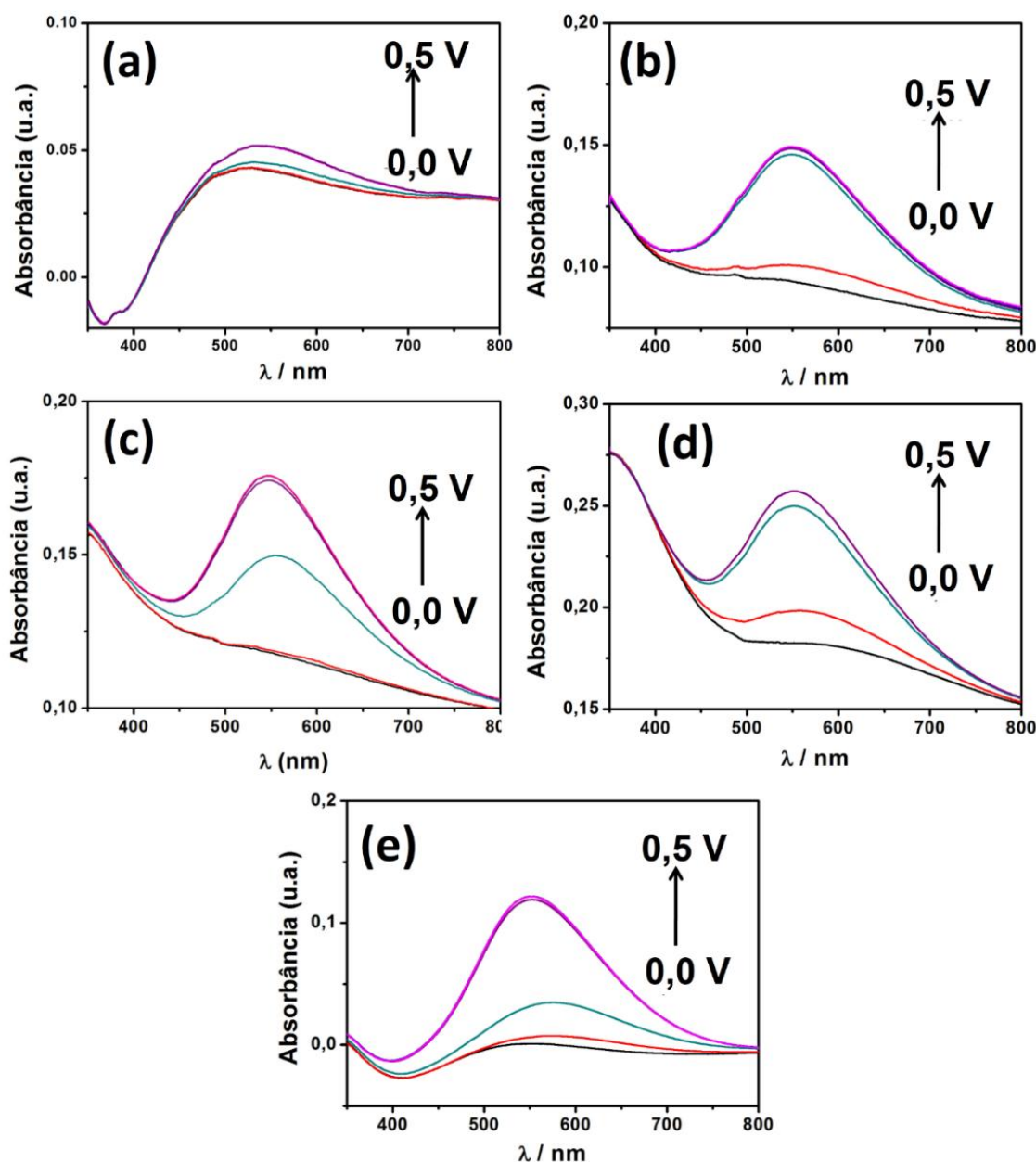


Figura 67: Espectros UV-Vis obtidos sob diferentes potenciais em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> para os filmes N05Ru4 (a), N10Ru4 (b), N20Ru4 (c), N30Ru4 (d) e PR (e). Potenciais de 0,0 V (preto), 0,1 V (vermelho), 0,2 V (verde), 0,3 V (roxo), 0,5 V (azul), 0,6 V (rosa).

Uma vez determinados os potenciais de mínimo e máximo de absorbância (em 550 nm), foram realizados testes de estabilidade com todos os filmes. Para isso, os potenciais de 0,0 V e 0,4 V foram alternados em ciclos de 80 s (40 s para cada potencial), num total de 250 ciclos. A transmitância em 550 nm foi medida ao longo do tempo, conforme apresentado na Figura 68.

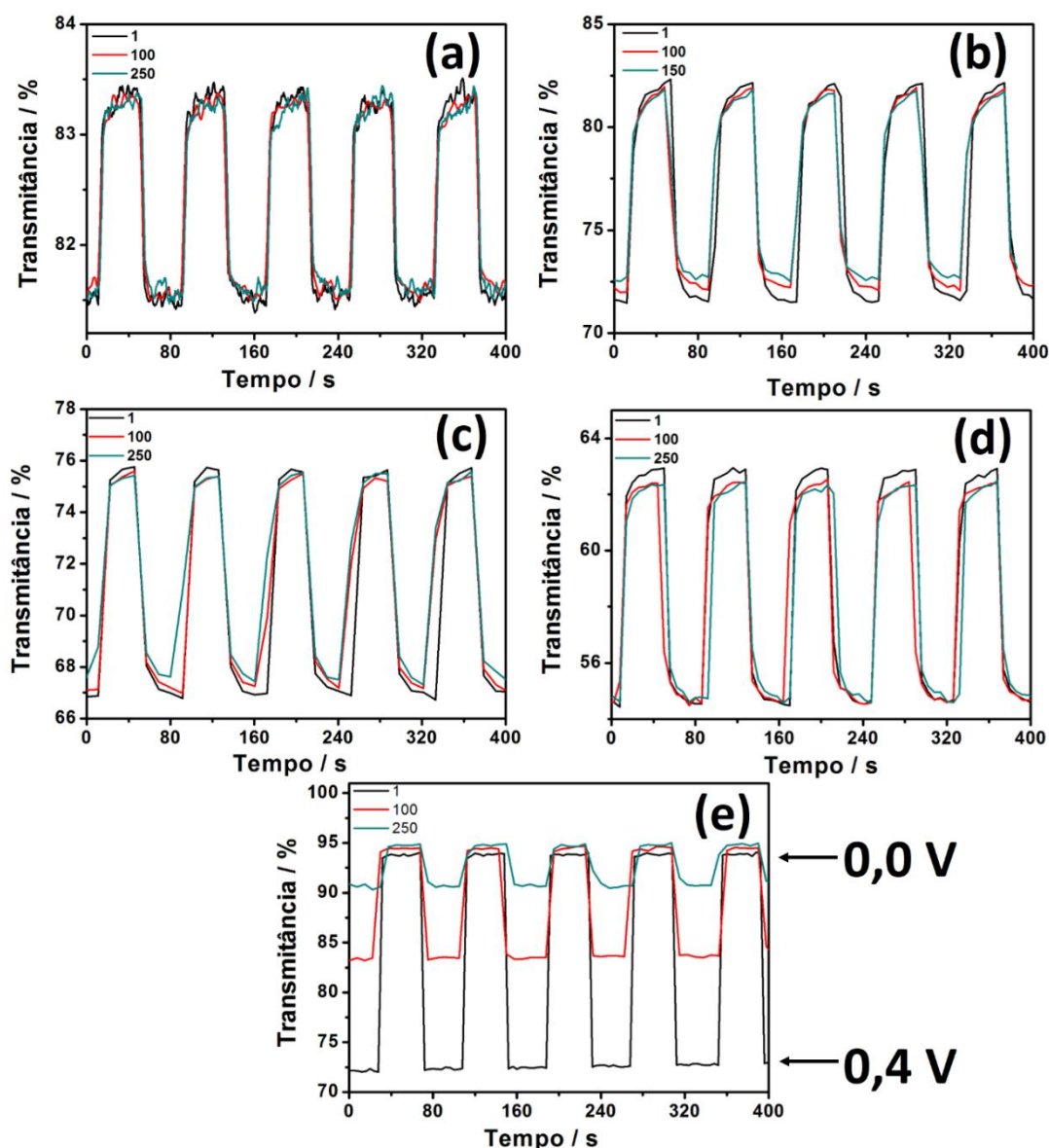


Figura 68: Variação de transmitância em 550 nm para os filmes N05Ru4 (a), N10Ru4 (b), N20Ru4 (c), N30Ru4 (d) e PR sobre ITO (e) sob potencial de 0,0 e 0,4 V (vs. Ag/AgCl).

As faixas de maiores transmitâncias correspondem ao estado reduzido do PR, incolor, com a aplicação do potencial de 0,0 V, enquanto que em menores transmitâncias o filme se encontra na forma oxidada, à 0,4 V. As variações de transmitância estão apresentadas em três faixas de tempo distintas, correspondentes aos ciclos iniciais, intermediários e finais do estudo. Uma variação de transmitância de mais de 10% foi obtida com o filme N10Ru4, e quase 8% para os filmes N20Ru4 e N30Ru4. Apesar do filme do branco de PR apresentar uma variação de transmitância inicial de 23%, ao final dos 250 ciclos esta variação cai para quase 5%, mostrando alta instabilidade eletroquímica do material. O mesmo não ocorre para os filmes

nanocompósitos, como pode ser observado nas curvas de transmitância por número de ciclo, na Figura 69.

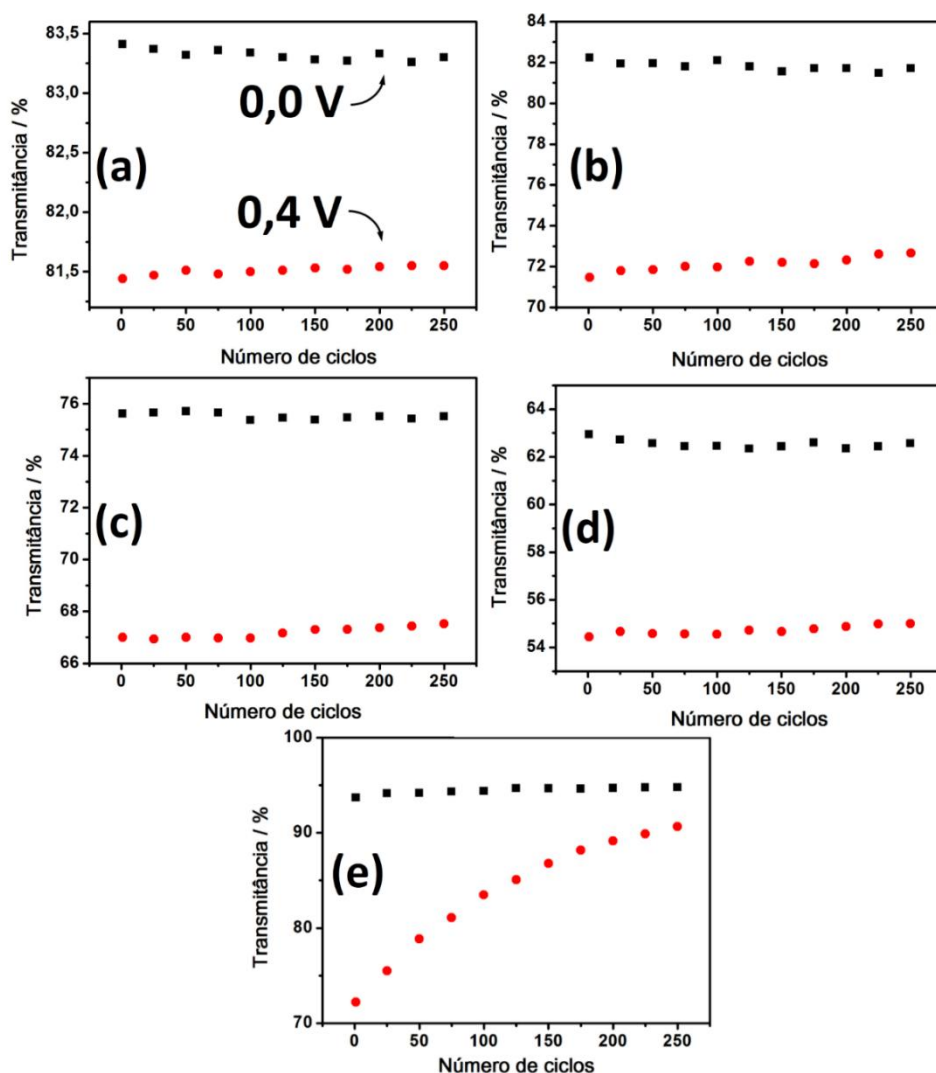


Figura 69: Estabilidade da transmitância em 550 nm para os filmes N05Ru4 (a), N10Ru4 (b), N20Ru4 (c), N30Ru4 (d) e PR sobre ITO (e) sob potencial de 0,0 (quadrado preto) e 0,4 V (círculo vermelho), vs. Ag/AgCl).

As transmitâncias no estado escuro e claro (oxidado/reduzido) se mantiveram praticamente constantes ao longo dos ciclos, com menos de 2% de perda de sinal para os nanocompósitos NTC/PR, mostrando novamente a atuação dos NTCs sobre a estabilidade do análogo de azul da Prússia.

A partir dos dados de transmitância e de carga para os processos de redução e oxidação dos filmes (Figura 70), os parâmetros eletrocromáticos puderam ser obtidos, conforme mostrados na Tabela 7. A eficiência coulômbica (EC) é calculada pela razão  $Q_{oxi}/Q_{red}$ , sendo ela melhor quanto mais perto da unidade for esse valor, indicando que

tanto no processo de oxidação, quanto no de redução, a mesma carga é necessária. A variação de densidade óptica ( $\Delta DO$ ) é dada pela variação de absorbância quando claro e escuro (nesse caso reduzido e oxidado, respectivamente) e a eficiência eletrocromica de escurecimento ( $\eta_{esc}$ ) e clareamento ( $\eta_{cla}$ ) é a razão  $DO/Q_{ox}$  ou  $DO/Q_{red}$ , respectivamente. Quanto maior for essa razão, maior será a eficiência do processo, uma vez que uma grande variação na densidade ótica (variação de absorbância) ocorre sem a necessidade de uma grande carga. O tempo de resposta foi calculado como o tempo necessário para se atingir 2/3 da variação eletrocromica de cada filme.<sup>[161, 231]</sup> Quanto mais rápido ocorrer a alteração da coloração frente ao estímulo elétrico, melhor será seu tempo de resposta.

Tabela 7: Parâmetros eletrocromicos obtidos para os filmes NTC/PR e o branco de PR e dados da literatura.

Filme	Ciclo	$Q_{oxi}$ (mC cm <sup>-2</sup> )	$Q_{red}$ (mC cm <sup>-2</sup> )	EC (%)	$\Delta DO$	$\eta_{esc}$ (cm <sup>2</sup> C <sup>-1</sup> )	$\eta_{cla}$ (cm <sup>2</sup> C <sup>-1</sup> )	$\tau_{esc}$ (s)	$\tau_{cla}$ (s)
N05Ru4	1	0,21	0,21	103,23	0,0104	48,66	50,23	3,3	5,0
	250	0,22	0,23	97,06	0,0092	41,91	40,68	4,6	3,5
N10Ru4	1	0,65	0,65	98,98	0,0609	94,19	93,23	6,0	10
	250	0,64	0,64	100,00	0,0510	79,66	79,66	5,3	5,6
N20Ru4	1	0,63	0,61	104,40	0,0526	82,99	86,64	8,1	9,0
	250	0,54	0,54	100,00	0,0485	89,83	89,83	8,0	14
N30Ru4	1	0,55	0,55	101,22	0,06300	113,87	115,26	4,9	4,1
	250	0,53	0,55	97,56	0,05074	95,14	92,82	4,6	4,4
PR	1	1,81	1,86	97,13	0,1132	62,66	60,86	3,1	3,5
	250	1,52	1,75	86,69	0,0193	12,70	11,01	6,2	6,2
NP de PR (ref 232)	-	-	-	-	0,0757	205,0	-	0,6	0,3
Q = carga do processo (de oxidação ou redução); EC = eficiência coulombica; $\Delta DO$ = densidade óptica; $\eta$ = eficiência eletrocromica (de escurecimento ou clareamento); $\tau$ = tempo de resposta									

Os parâmetros obtidos mostram excelentes eficiências eletrocromicas que são mantidas ao longo dos ciclos, com destaque para os filmes N30Ru4 e N20Ru4, bastante superiores ao filme de PR puro. Os tempos de resposta também foram bastante satisfatórios, sendo todos eles menores que 10 s. Novamente vale salientar a diferença de estabilidade entre os filmes nanocompósitos e o branco do análogo de azul da Prússia, pois, apesar de as eficiências do PR serem inicialmente superiores

que os nanocompósitos, esse desempenho é rapidamente perdido ao longo de sua aplicação. Apesar de não haverem muitos estudos referentes as propriedades electrocrômicas do PR na literatura, alguns dados foram encontrados a título de comparação.<sup>[232]</sup> O trabalho citado apresenta altos valores de eficiência electrocrômica de escurecimento, com alta variação de absorbância. Essas características se dão pela grande quantidade de material depositada (40 camadas). Apesar da alta eficiência, os autores não realizam nenhum estudo de estabilidade a fim de se determinar se essa eficiência é mantida.

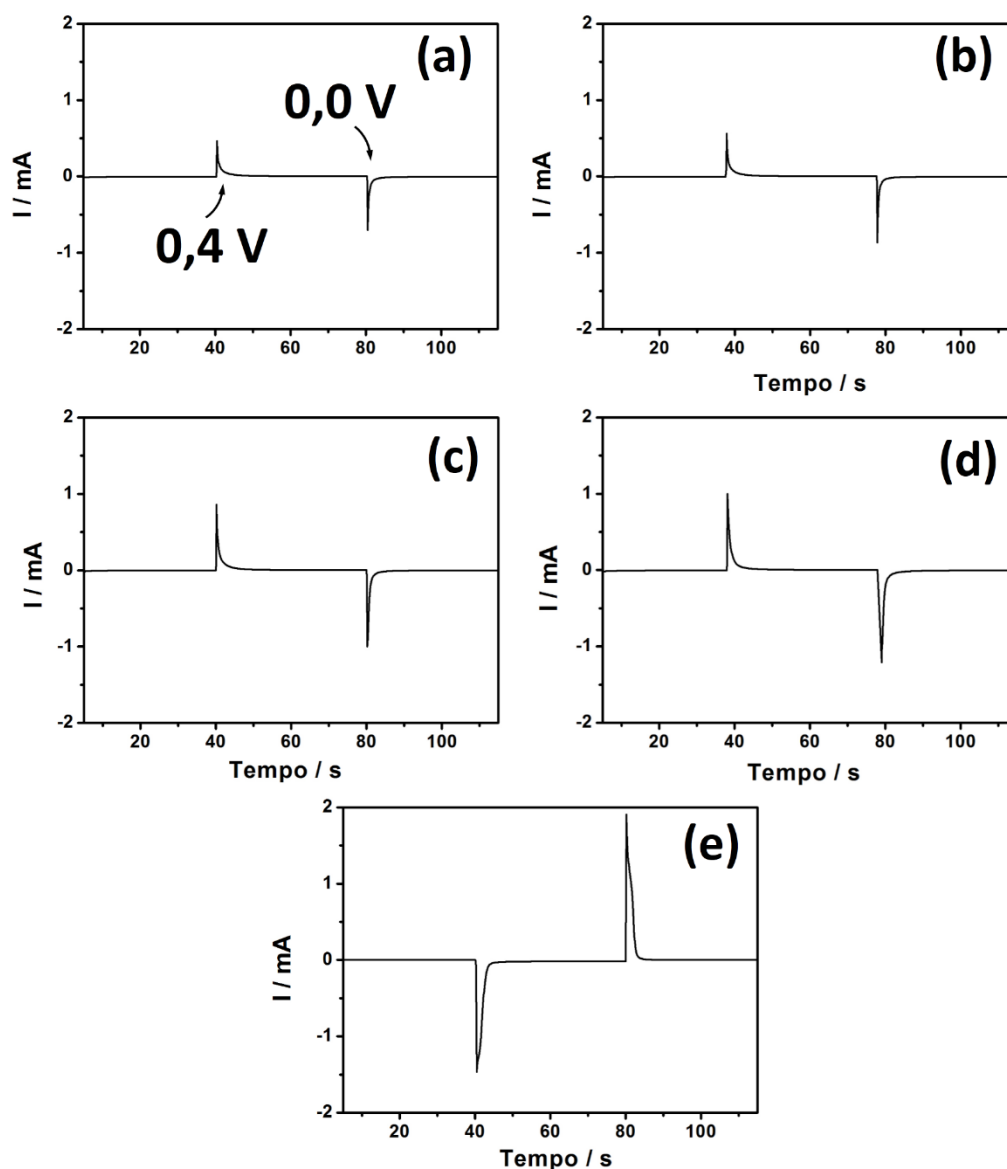


Figura 70: Resposta de corrente pelo tempo com a variação de potencial de 0,0 para 0,4 V dos filmes N05Ru4 (a), N10Ru4 (b), N20Ru4 (c), N30Ru4 (d) e PR sobre ITO (e).

Outro parâmetro estudado em materiais eletrocromicos é a memória ótica (ou memória de circuito aberto), que relaciona o tempo em que a coloração persiste no material depois de cessado o estímulo elétrico (condição de circuito aberto). Em materiais que apresentam propriedades eletrocromicas, a tendência é que a coloração se mantenha no estado de oxidação mais estável do material. Por exemplo, o azul da Prússia tende a se manter azul, pois seu estado estável é na forma oxidada, assim como o púrpura de rutênio tende a permanecer também em seu estado oxidado, mantendo a coloração púrpura. No caso de um estudo de memória ótica, se avalia por quanto tempo o material mantém a coloração de seu estado menos estável, depois que o potencial aplicado é cessado.

Essa é uma propriedade interessante, e tem aplicações reais para qualquer um dos comportamentos esperados. Por exemplo, no caso de um óculos de sol eletrocromico (e fotocromico), espera-se que, quando cessado o estímulo (luz solar), a coloração volte rapidamente para o estado mais estável (nesse caso, incolor), sendo necessário então uma baixa memória ótica.<sup>[233]</sup> Agora considerando um vidro eletrocromico (utilizado em divisórias de escritórios, por exemplo), o que se espera é que uma vez estimulado, o material mantenha a sua coloração pelo maior tempo possível, apresentando então uma alta memória ótica.<sup>[234, 235]</sup>

Para estudos de memória ótica, os filmes nanocompósitos tiveram o estímulo elétrico (potenciais de 0,0 V e 0,4 V) aplicado durante 100 s. A transmitância foi então medida em 550 nm, ao longo de 2 horas. Através da Figura 70 percebe-se que a transmitância no estado reduzido (claro) apresenta decaimento ao longo do período estudado.

Para todos os filmes nanocompósitos, essa queda foi de menos de 3%. Considerando a faixa de  $\Delta DO$  dos filmes, essa variação se torna significativa para os filmes N05Ru4 e N30Ru4, enquanto que os outros dois filmes, de maiores  $\Delta DO$ , conseguiram manter uma maior variação de transmitância ao longo do tempo, mesmo com o decaimento (de 2 % nesse caso). Já o branco de PR teve sua transmitância no estado claro diminuída em mais de 10 % no mesmo período de tempo, diminuindo significativamente sua  $\Delta DO$ .

Como discutido anteriormente, os nanocompósitos NTC/PR apresentam seus processos redox bastante rápidos e reversíveis, sendo eles mais controlados pela difusão das espécies ( $K^+$ ) do que pela transferência eletrônica. Desse modo, o



comportamento observado, de menor taxa de conversão ao estado oxidado, não se deve à dificuldade das espécies se oxidarem. Pode-se considerar então, que de alguma forma os NTCs agem estabilizando a forma reduzida do PR. Uma vez que eles podem atuar como um doador de elétrons para o PR, deve-se concluir que a forma reduzida tem sua oxidação dificultada devido à densidade eletrônica injetada pelos NTCs.

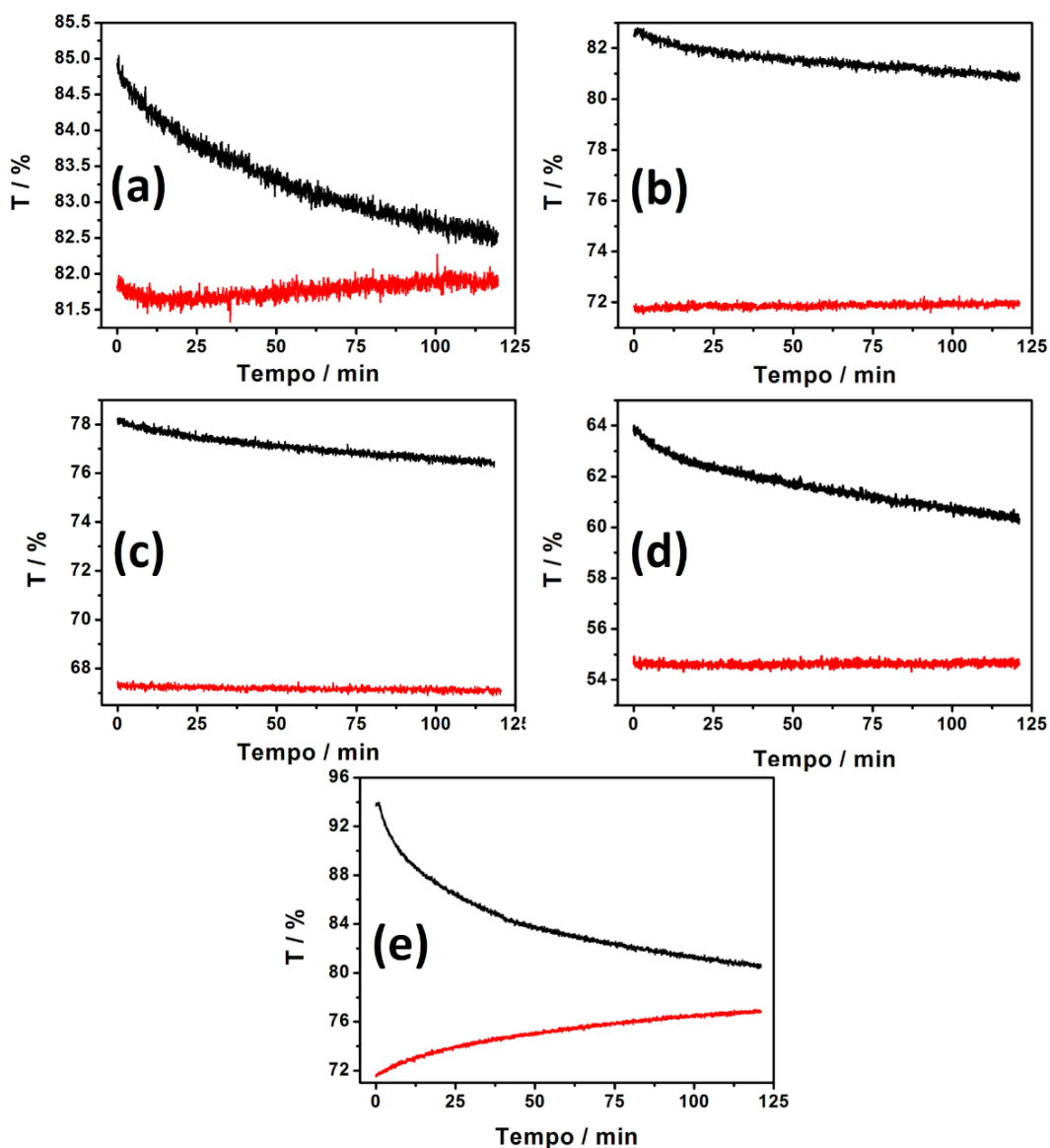


Figura 71: Transmitância em 550 nm ao longo de 120 minutos, após estímulo de 0,0 V (preto) e 0,4 V (vermelho) por 100 s, dos filmes N05Ru4 (a), N10Ru4 (b), N20Ru4 (c), N30Ru4 (d) e PR sobre ITO (e).

## 5. CONCLUSÕES

Através da pirólise do cobaltoceno pelo método CVD, diferentes materiais de carbono e cobalto puderam ser obtidos. Diferentes sistemas de pirólise foram testados visando a obtenção de nanotubos de carbono preenchidos com espécies de cobalto. Observou-se que parâmetros como temperatura, fluxo do gás de arraste e presença de O<sub>2</sub> tem influência direta na morfologia dos materiais sintetizados. Com o ajuste dos parâmetros, NTCs alinhados e preenchidos com cobalto foram obtidos. Os NTCs sintetizados são de difícil dispersão, sendo necessários tratamentos térmicos para tal, devido ao recobrimentos dos mesmo por uma camada de partículas de carbono e cobalto.

A rota de obtenção de nanocompósitos do tipo NTC/AAP pôde ser adaptada com êxito. A modificação pôde ser realizada tanto na substituição do eletrólito, formando o análogo de púrpura de rutênio, quanto na substituição das espécies metálicas preenchendo os NTCs, formando o análogo de cobalto e ferro (Co<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>). A verificação dessa adaptação em duas vias abre caminhos para a síntese de inúmeros outros nanocompósitos de análogos de azul da Prússia utilizando esta rota.

De forma geral, a morfologia dos análogos formados tem dependência com o pH de síntese, sendo a estabilidade do compósito uma consequência direta desta morfologia, que relaciona-se com o contato entre os dois materiais nanocompósitos. A estabilidade dos diferentes análogos na presença de diferentes cátions metálicos também é afetada pelo íon metálico presente na estrutura. Esse comportamento pôde ser observado através das crescentes estabilidades obtidas na presença de K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> ou Li<sup>+</sup>, com os compósitos NTC/AP, NTC/PR e NTC/CoHCFé.

A maior estabilidade dos nanocompósitos implicou no bom desempenho dos materiais, tanto como sensores (NTC/PR e NTC/CoHCFé) quanto como materiais eletrocromicos (apenas NTC/PR), evidenciando a eficácia e potencialidade dessa rota de síntese na produção de diversos nanocompósitos NTC/AAP.

## 6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Baseado nas propriedades eletrocrômicas apresentadas pelo compósito NTC-Fe/PR, a construção de um dispositivo eletrocrômico utilizando filmes de NTC-Fe/PR e outro material complementar, como  $\text{WO}_3$ , se torna bastante interessante.

O análogo CoHCFé aqui desenvolvido apresentou excelente estabilidade, porém pequeno comportamento eletrocrômico, desse modo, existe a possibilidade de estudos futuros envolvendo alterações de outros parâmetros de eletrodeposição para a obtenção de análogos com diferentes relações Co/Fe, de modo a apresentarem eletrocromismo.

O preenchimento dos NTCs por espécies de cobalto e a presença de íons Fe e Co na estrutura do CoHCFé permite futuros estudos de propriedades magnéticas.

No geral, considerando a estabilidade e o desempenho dos nanocompósitos de análogos de azul da Prússia e nanotubos de carbono aqui sintetizados, espera-se que a síntese de novo nanocompósitos NTC/AAP sejam sintetizados pela trocas de espécies metálicas dos NTCs e em solução.

## ANEXO I

### DISCIPLINAS CURSADAS

Período	Disciplina	Conceito
2012/2	CQ736E - Nanoquímica e Nanomateriais	A
2012/2	CQ736C - Transferência Eletrônica	A
2013/1	CQ792 - Seminários A	A
2013/1	CQ830 - Métodos Espectroscópicos I	A
2013/1	CQ831 - Química Inorgânica Avançada	A
2013/2	CQ781 - Prática de Docência em Química	A
2013/2	CQ793 - Seminários B	A

- Aprovada no exame de proficiência em língua inglesa pelo CELIN

### PRODUÇÃO CIENTÍFICA

#### 1. Artigos Publicados

- Husmann, S.; Nossol, E.; Zarbin, A. J. G. Carbon Nanotube/Prussian Blue Paste Electrodes: Characterization and Study of Key Parameters for Application as Sensors for Determination of Low Concentration of Hydrogen Peroxide. *Sens. Actuators, B.* **2014**, *192*, 782-790.
- Husmann, S.; Zarbin, A. J. G. Multifunctional carbon nanotubes/ruthenium purple thin films: preparation, characterization and study of application as sensors and electrochromic materials. *Dalton Trans.* **2015**, DOI:10.1039/C4DT02784A (aceito).
- Husmann, S.; Orth, E. S. Dinamizando o ensino de tensão superficial através de experimentos simples e baratos para implementar em qualquer sala de aula. (submetido).

#### 2. Participação em eventos e congressos

- XXI Congresso da Sociedade Ibero-americana de Eletroquímica (SIBAE), 2014.
- 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ), 2013.
- XII Encontro da SBPMat, 2013.
- 1º Encontro de Usuários Tescan, 2013.
- 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ), 2012.
- 20º EVINCI, 2012.
- XI Encontro da SBPMat, 2012.
- 4º Encontro do INCT de nanomateriais de carbono, 2012.

### 3. Trabalhos apresentados em congressos

HUSMANN, S.; ZARBIN, A. J. G. Estudo da eletrodeposição de análogo de azul da Prússia sobre nanotubos de carbono preenchidos com espécies de cobalto. XXI SIBAE, 2014.

HUSMANN, S. ; DURAN, M. H. ; ACOSTA, A. G. ; CUNHA, C. ; ZARBIN, A. J. G. . Modificação de microeletrodos com nanotubos de carbono e azul da Prússia para determinação de dopamina *in vitro* e *in vivo*. 36ª RASBQ, 2013.

HUSMANN, S. ; ZARBIN, A. J. G. . Aligned Carbon Nanotubes filled and decorated with cobalt and cobalt oxides. XII Encontro da SBPMat, 2013.

HUSMANN, S. ; NOSSOL, E. ; ZARBIN, A. J. G. . Transparent and Conductive Thin Films of nanocomposites between Carbon Nanotubes and Prussian Blue Analogues: Preparation, Characterization and Application as Electrochromic Material and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Sensor. ChemonTubes, 2012.

HUSMANN, S. ; NOSSOL, E. ; ZARBIN, A. J. G. . Carbon nanotubes and Prussian Blue analogue composite as a hydrogen peroxide sensor. XI Encontro da SBPMat, 2012.

HUSMANN, S. ; NOSSOL, E. ; ZARBIN, A. J. G. . Filmes formados por nanocompósitos de nanotubos de carbon e púrpura de rutênio: síntese, caracterização e aplicação como sensores de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 20º EVINCI, 2012.

HUSMANN, S. ; NOSSOL, E.; ZARBIN, A. J. G. Síntese, caracterização e aplicação de nanocompósitos formados entre nanotubos de carbono e púrpura de rutênio. 4 Encontro do INCT de Nanomateriais de Carbono, 2012.

HUSMANN, S. ; ZARBIN, A. J. G. ; NOSSOL, E. . Síntese, caracterização e aplicação de nanocompósitos formados entre nanotubos de carbono e púrpura de rutênio. 35ª RASBQ, 2012.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SUBRAMONEY, S., Science of fullerenes and carbon nanotubes. By M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, XVIII, 965 pp., Academic press, San Diego, CA 1996, hardcover, ISBN 012-221820-5. **Advanced Materials (Weinheim, Germany)**, v. 9, p.1193-1193, 1997.
- [2] KROTO, H. W. H., J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E., C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p.162-163, 1985.
- [3] IJIMA, S., Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p.56-58, 1991.
- [4] <http://www.enago.com/blog/graphene-thin-is-in-physics-nobel-prize-2010/> (último acesso em 01/06/2014).
- [5] REILLY, R. M., Carbon nanotubes: potential benefits and risks of nanotechnology in nuclear medicine. **Journal of Nuclear Medicine**, v. 48, p.1039-1042, 2007.
- [6] TERSOFF, J., RUOFF, R., Structural properties of a carbon-nanotube crystal. **Physical Review Letters**, v. 73, p.676, 1994.
- [7] SAITO, R., FUJITA, M., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, U. M., Electronic structure of chiral graphene tubules. **Applied Physics Letters**, v. 60, p.2204-2206, 1992.
- [8] POPOV, V. N., Carbon nanotubes: properties and application. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 43, p.61-102, 2004.
- [9] MENG, L., FU, C., LU, Q., Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes. **Progress in Natural Science**, v. 19, p.801-810, 2009.
- [10] TERRONES, M., Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. **ChemInform**, v. 35, p.no-no, 2004.
- [11] TAN, C., TAN, K., ONG, Y., MOHAMED, A., ZEIN, S., TAN, S. 2012. Carbon Nanotubes Applications: Solar and Fuel Cells, Hydrogen Storage, Lithium Batteries, Supercapacitors, Nanocomposites, Gas, Pathogens, Dyes, Heavy Metals and Pesticides. Pp. 3-46 in Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J. & Robert, D. (eds.). *Environmental Chemistry for a Sustainable World*. Springer Netherlands.
- [12] CHUNG, H. T., WON, J. H., ZELENAY, P., Active and stable carbon nanotube/nanoparticle composite electrocatalyst for oxygen reduction. **Nat Commun**, v. 4, p.1922, 2013.
- [13] SALVATIERRA, R. V., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon



Nanotubes/Polyaniline Composite Films. **Chemistry of Materials**, v. 22, p.5222-5234, 2010.

[14] MATOS, C. F., GALEMBECK, F., ZARBIN, A. J. G., Multifunctional materials based on iron/iron oxide-filled carbon nanotubes/natural rubber composites. **Carbon**, v. 50, p.4685-4695, 2012.

[15] HARRIS, P. J. F., Carbon nanotube composites. **International Materials Reviews**, v. 49, p.31-43, 2004.

[16] NOSSOL, E., ZARBIN, A. J. G., Transparent films from carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposites: preparation, characterization, and application as electrochemical sensors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p.1824-1833, 2012.

[17] PRASEK, J., DRBOHLAVOVA, J., CHOMOUCKA, J., HUBALEK, J., JASEK, O., ADAM, V., KIZEK, R., Methods for carbon nanotubes synthesis—review. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p.15872-15884, 2011.

[18] CHOUDHARY, V., SINGH, B., MATHUR, R., Carbon nanotubes and their composites. **Carbon Nanotubes and Their Composites, Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites**, ed. Dr S. Suzuki, ISBN, v., p.978-953, 2013.

[19] BETHUNE, D. S., KLANG, C. H., DE VRIES, M. S., GORMAN, G., SAVOY, R., VAZQUEZ, J., BEYERS, R., Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature**, v. 363, p.605-607, 1993.

[20] TERRONES, M., Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes. **Annual Review of Materials Research**, v. 33, p.419-501, 2003.

[21] THESS, A., LEE, R., NIKOLAEV, P., DAI, H., PETIT, P., ROBERT, J., XU, C., LEE, Y. H., KIM, S. G., RINZLER, A. G., Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. **Science-AAAS-Weekly Paper Edition**, v. 273, p.483-487, 1996.

[22] MORALES, A. M., LIEBER, C. M., A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. **Science**, v. 279, p.208-211, 1998.

[23] TESSONNIER, J.-P., SU, D. S., Recent Progress on the Growth Mechanism of Carbon Nanotubes: A Review. **ChemSusChem**, v. 4, p.824-847, 2011.

[24] RAO, C. N. R., GOVINDARAJ, A., Carbon Nanotubes from Organometallic Precursors. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, p.998-1007, 2002.

- [25] SEN, R., GOVINDARAJ, A., RAO, C. N. R., Carbon nanotubes by the metallocene route. **Chemical Physics Letters**, v. 267, p.276-280, 1997.
- [26] GOVINDARAJ, A., RAO, C. N. R., Organometallic Precursor Route to Carbon Nanotubes. **ChemInform**, v. 34, p.no-no, 2003.
- [27] JOURDAIN, V., BICHARA, C., Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition. **Carbon**, v. 58, p.2-39, 2013.
- [28] 2009. Chapter 1 Overview of Chemical Vapour Deposition. Pp. 1-36 in Jones, A. C. & Hitchman, M. L. (eds.). *Chemical Vapour Deposition: Precursors*. The Royal Society of Chemistry.
- [29] JONES, A. C., HITCHMAN, M. L., **Chemical vapour deposition: precursors, processes and applications**, Royal Society of Chemistry, 2009.
- [30] KUMAR, M., ANDO, Y., Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, p.3739-3758, 2010.
- [31] DECK, C. P., VECCHIO, K., Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon–catalyst binary phase diagrams. **Carbon**, v. 44, p.267-275, 2006.
- [32] DUPUIS, A.-C., The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review. **Progress in Materials Science**, v. 50, p.929-961, 2005.
- [33] HÄGLUND, J., GUILLERMET, A. F., GRIMVALL, G., KÖRLING, M., Theory of bonding in transition-metal carbides and nitrides. **Physical Review B**, v. 48, p.11685, 1993.
- [34] YANG, R., GOETHEL, P., SCHWARTZ, J., LUND, C., Solubility and diffusivity of carbon in metals. **Journal of Catalysis**, v. 122, p.206-210, 1990.
- [35] YAZYEV, O. V., PASQUARELLO, A., Effect of metal elements in catalytic growth of carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 100, p.156102, 2008.
- [36] CHADDERTON, L. T., CHEN, Y., Nanotube growth by surface diffusion. **Physics Letters A**, v. 263, p.401-405, 1999.
- [37] KUKOVITSKY, E. F., L'VOV, S. G., SAINOV, N. A., SHUSTOV, V. A., CHERNOZATONSKII, L. A., Correlation between metal catalyst particle size and carbon nanotube growth. **Chemical Physics Letters**, v. 355, p.497-503, 2002.
- [38] GOVINDARAJ, A., RAO, C., Organometallic precursor route to carbon nanotubes. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p.1571-1580, 2002.

- [39] SEN, R., GOVINDARAJ, A., RAO, C. N. R., Metal-Filled and Hollow Carbon Nanotubes Obtained by the Decomposition of Metal-Containing Free Precursor Molecules. **Chemistry of Materials**, v. 9, p.2078-2081, 1997.
- [40] SCHNITZLER, M. C., OLIVEIRA, M. M., UGARTE, D., ZARBIN, A. J. G., One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors. **Chemical Physics Letters**, v. 381, p.541-548, 2003.
- [41] UGARTE, D., STÖCKLI, T., BONARD, J., CHATELAIN, A., DE HEER, W., Filling carbon nanotubes. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 67, p.101-105, 1998.
- [42] TSANG, S. C., CHEN, Y. K., HARRIS, P. J. F., GREEN, M. L. H., A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes. **Nature**, v. 372, p.159-162, 1994.
- [43] KIM, B. M., QIAN, S., BAU, H. H., Filling Carbon Nanotubes with Particles. **Nano Letters**, v. 5, p.873-878, 2005.
- [44] KORNEVA, G., YE, H., GOGOTSI, Y., HALVERSON, D., FRIEDMAN, G., BRADLEY, J.-C., KORNEV, K. G., Carbon Nanotubes Loaded with Magnetic Particles. **Nano Letters**, v. 5, p.879-884, 2005.
- [45] CAVA, C. E., POSSAGNO, R., SCHNITZLER, M. C., ROMAN, P. C., OLIVEIRA, M. M., LEPIENSKY, C. M., ZARBIN, A. J. G., ROMAN, L. S., Iron- and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes: Electrical properties and memory devices. **Chemical Physics Letters**, v. 444, p.304-308, 2007.
- [46] YOSHIDA, N., ARIE, T., AKITA, S., NAKAYAMA, Y., Improvement of MFM tips using Fe-alloy-capped carbon nanotubes. **Physica B: Condensed Matter**, v. 323, p.149-150, 2002.
- [47] ZHANG, Y., ZHAO, Y., XIA, C., Basic ionic liquids supported on hydroxyapatite-encapsulated  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystallites: An efficient magnetic and recyclable heterogeneous catalyst for aqueous Knoevenagel condensation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 306, p.107-112, 2009.
- [48] YOON, H., KO, S., JANG, J., Nitrogen-doped magnetic carbon nanoparticles as catalyst supports for efficient recovery and recycling. **Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)**, v., p.1468-1470, 2007.

- [49] MAREGA, R., BONIFAZI, D., Filling carbon nanotubes for nanobiotechnological applications. **New Journal of Chemistry**, v. 38, p.22-27, 2014.
- [50] WU, H., LIU, G., WANG, X., ZHANG, J., CHEN, Y., SHI, J., YANG, H., HU, H., YANG, S., Solvothermal synthesis of cobalt ferrite nanoparticles loaded on multiwalled carbon nanotubes for magnetic resonance imaging and drug delivery. **Acta Biomaterialia**, v. 7, p.3496-3504, 2011.
- [51] PAN, X., BAO, X., Reactions over catalysts confined in carbon nanotubes. **Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)**, v., p.6271-6281, 2008.
- [52] PAN, X., BAO, X., The Effects of Confinement inside Carbon Nanotubes on Catalysis. **Accounts of Chemical Research**, v. 44, p.553-562, 2011.
- [53] CASTILLEJOS, E., DEBOUTTIÈRE, P.-J., ROIBAN, L., SOLHY, A., MARTINEZ, V., KIHN, Y., ERSEN, O., PHILIPPOT, K., CHAUDRET, B., SERP, P., An Efficient Strategy to Drive Nanoparticles into Carbon Nanotubes and the Remarkable Effect of Confinement on Their Catalytic Performance. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, p.2529-2533, 2009.
- [54] CHEN, Z., GUAN, Z., LI, M., YANG, Q., LI, C., Enhancement of the Performance of a Platinum Nanocatalyst Confined within Carbon Nanotubes for Asymmetric Hydrogenation. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, p.4913-4917, 2011.
- [55] CHEN, W., PAN, X., BAO, X., Tuning of Redox Properties of Iron and Iron Oxides via Encapsulation within Carbon Nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p.7421-7426, 2007.
- [56] CHEN, W., PAN, X., WILLINGER, M.-G., SU, D. S., BAO, X., Facile Autoreduction of Iron Oxide/Carbon Nanotube Encapsulates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p.3136-3137, 2006.
- [57] PAN, X., FAN, Z., CHEN, W., DING, Y., LUO, H., BAO, X., Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles. **Nature Materials**, v. 6, p.507-511, 2007.
- [58] ZHANG, J., MÜLLER, J.-O., ZHENG, W., WANG, D., SU, D., SCHLÖGL, R., Individual Fe-Co Alloy Nanoparticles on Carbon Nanotubes: Structural and Catalytic Properties. **Nano Letters**, v. 8, p.2738-2743, 2008.
- [59] WANG, J., Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review. **Electroanalysis**, v. 17, p.7-14, 2005.

- [60] XIONG, J., ZHENG, Z., QIN, X., LI, M., LI, H., WANG, X., The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite. **Carbon**, v. 44, p.2701-2707, 2006.
- [61] KEDEM, S., ROZEN, D., COHEN, Y., PAZ, Y., Enhanced Stability Effect in Composite Polymeric Nanofibers Containing Titanium Dioxide and Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p.14893-14899, 2009.
- [62] HUSMANN, S., NOSSOL, E., ZARBIN, A. J. G., Carbon nanotube/Prussian blue paste electrodes: Characterization and study of key parameters for application as sensors for determination of low concentration of hydrogen peroxide. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 192, p.782-790, 2014.
- [63] KOZHUHAROVA, R., RITSCHER, M., ELEFANT, D., GRAFF, A., LEONHARDT, A., MÖNCH, I., MÜHL, T., GROUDEVA-ZOTOVA, S., SCHNEIDER, C. M., Well-aligned Co-filled carbon nanotubes: preparation and magnetic properties. **Applied Surface Science**, v. 238, p.355-359, 2004.
- [64] RAMESH, B. P., BLAU, W. J., TYAGI, P. K., MISRA, D. S., ALI, N., GRACIO, J., CABRAL, G., TITUS, E., Thermogravimetric analysis of cobalt-filled carbon nanotubes deposited by chemical vapour deposition. **Thin Solid Films**, v. 494, p.128-132, 2006.
- [65] KOZHUHAROVA, R., RITSCHER, M., ELEFANT, D., GRAFF, A., MÖNCH, I., MÜHL, T., SCHNEIDER, C. M., LEONHARDT, A., (Fe<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>)-alloy filled vertically aligned carbon nanotubes grown by thermal chemical vapor deposition. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 290–291, Part 1, p.250-253, 2005.
- [66] ISSA, I. M., ALY, M. M., The reactivity of cobaltocene as compared to ferrocene. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 35, p.295-297, 1973.
- [67] ÖNCEL, Ç., YÜRÜM, Y., Carbon Nanotube Synthesis via the Catalytic CVD Method: A Review on the Effect of Reaction Parameters. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 14, p.17-37, 2006.
- [68] SCHNITZLER, M. C., Síntese e caracterização de nanotubos de carbono utilizando precursores organometálicos. v., 2007.
- [69] CANESTRARO, C. D., SCHNITZLER, M. C., ZARBIN, A. J. G., DA LUZ, M. G. E., ROMAN, L. S., Carbon nanotubes based nanocomposites for photocurrent improvement. **Applied Surface Science**, v. 252, p.5575-5578, 2006.

- [70] NOSSOL, E., ZARBIN, A. J. G., Electrochromic properties of carbon nanotubes/Prussian blue nanocomposite films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 109, p.40-46, 2013.
- [71] RUBIANES, M. D., RIVAS, G. A., Carbon nanotubes paste electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 5, p.689-694, 2003.
- [72] FENG, M., HAN, H., ZHANG, J., TACHIKAWA, H. 2008. Electrochemical sensors based on carbon nanotubes. Pp. 459-501. *Electrochemical Sensors, Biosensors and their Biomedical Applications*. Academic Press, San Diego.
- [73] KAEMPGEN, M., ROTH, S., Ultra microelectrodes from MWCNT Bundles. **Synthetic Metals**, v. 152, p.353-356, 2005.
- [74] PUNBUSAYAKUL, N., Carbon nanotubes architectures in electroanalysis. **Procedia Engineering**, v. 32, p.683-689, 2012.
- [75] BRITTO, P., SANTHANAM, K., AJAYAN, P., Carbon nanotube electrode for oxidation of dopamine. **Bioelectrochemistry and bioenergetics**, v. 41, p.121-125, 1996.
- [76] ZHAO, Q., GAN, Z., ZHUANG, Q., Electrochemical sensors based on carbon nanotubes. **Electroanalysis**, v. 14, p.1609-1613, 2002.
- [77] GOODING, J. J., Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing. **Electrochimica Acta**, v. 50, p.3049-3060, 2005.
- [78] LI, C., THOSTENSON, E. T., CHOU, T.-W., Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review. **Composites Science and Technology**, v. 68, p.1227-1249, 2008.
- [79] LIU, X.-M., HUANG, Z. D., OH, S. W., ZHANG, B., MA, P.-C., YUEN, M. M. F., KIM, J.-K., Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: A review. **Composites Science and Technology**, v. 72, p.121-144, 2012.
- [80] GAO, M., DAI, L., WALLACE, G. G., Biosensors Based on Aligned Carbon Nanotubes Coated with Inherently Conducting Polymers. **Electroanalysis**, v. 15, p.1089-1094, 2003.
- [81] DAI, L., PATIL, A., GONG, X., GUO, Z., LIU, L., LIU, Y., ZHU, D., Aligned nanotubes. **ChemPhysChem**, v. 4, p.1150-1169, 2003.



- [82] MERKOÇI, A., PUMERA, M., LLOPIS, X., PÉREZ, B., DEL VALLE, M., ALEGRET, S., New materials for electrochemical sensing VI: Carbon nanotubes. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, p.826-838, 2005.
- [83] LIU, Z., SHEN, Z., ZHU, T., HOU, S., YING, L., SHI, Z., GU, Z., Organizing Single-Walled Carbon Nanotubes on Gold Using a Wet Chemical Self-Assembling Technique. **Langmuir**, v. 16, p.3569-3573, 2000.
- [84] KORDÁS, K., MUSTONEN, T., TÓTH, G., VÄHÄKANGAS, J., JANTUNEN, H., GUPTA, A., RAO, K. V., VAJTAI, R., AJAYAN, P. M., Magnetic-Field Induced Efficient Alignment of Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions. **Chemistry of Materials**, v. 19, p.787-791, 2007.
- [85] LI, W. Z., XIE, S. S., QIAN, L. X., CHANG, B. H., ZOU, B. S., ZHOU, W. Y., ZHAO, R. A., WANG, G., Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes. **Science**, v. 274, p.1701-1703, 1996.
- [86] ZHANG, X., CAO, A., WEI, B., LI, Y., WEI, J., XU, C., WU, D., Rapid growth of well-aligned carbon nanotube arrays. **Chemical Physics Letters**, v. 362, p.285-290, 2002.
- [87] N. R. RAO, C., SEN, R., Large aligned-nanotube bundles from ferrocene pyrolysis. **Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)**, v., p.1525-1526, 1998.
- [88] ZHANG, R., WANG, X., One step synthesis of multiwalled carbon nanotube/gold nanocomposites for enhancing electrochemical response. **Chemistry of Materials**, v. 19, p.976-978, 2007.
- [89] YANG, P., WEI, W., TAO, C., Determination of trace thiocyanate with nano-silver coated multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 585, p.331-336, 2007.
- [90] DONG, L., DONG, H., YU, L., ZHANG, Q., BAI, J., SUI, J., MA, B., Comparative Study of Different Carbon Nanotube-Supported Platinum Bimetallic and Trimetallic Catalysts for Methanol and Ethanol Oxidation. **ECS Transactions**, v. 41, p.1317-1321, 2011.
- [91] DE SOUZA, V. H. R., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Thin and flexible all-solid supercapacitor prepared from novel single wall carbon nanotubes/polyaniline thin films obtained in liquid–liquid interfaces. **Journal of Power Sources**, v. 260, p.34-42, 2014.

- [92] SALVATIERRA, R. V., CAVA, C. E., ROMAN, L. S., ZARBIN, A. J. G., ITO-Free and Flexible Organic Photovoltaic Device Based on High Transparent and Conductive Polyaniline/Carbon Nanotube Thin Films. **Advanced Functional Materials**, v. 23, p.1490-1499, 2013.
- [93] HRAPOVIC, S., LIU, Y., MALE, K. B., LUONG, J. H., Electrochemical biosensing platforms using platinum nanoparticles and carbon nanotubes. **Analytical Chemistry**, v. 76, p.1083-1088, 2004.
- [94] FENG, W., JI, P., Enzymes immobilized on carbon nanotubes. **Biotechnology Advances**, v. 29, p.889-895, 2011.
- [95] ASURI, P., KARAJANAGI, S. S., SELLITTO, E., KIM, D.-Y., KANE, R. S., DORDICK, J. S., Water-soluble carbon nanotube-enzyme conjugates as functional biocatalytic formulations. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 95, p.804-811, 2006.
- [96] QUINN, B. M., DEKKER, C., LEMAY, S. G., Electrodeposition of Noble Metal Nanoparticles on Carbon Nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p.6146-6147, 2005.
- [97] CUI, H.-F., YE, J.-S., ZHANG, W.-D., WANG, J., SHEU, F.-S., Electrocatalytic reduction of oxygen by a platinum nanoparticle/carbon nanotube composite electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 577, p.295-302, 2005.
- [98] ZHAO, Y., FAN, L., REN, J., HONG, B., Electrodeposition of Pt–Ru and Pt–Ru–Ni nanoclusters on multi-walled carbon nanotubes for direct methanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p.4544-4557, 2014.
- [99] SERAFÍN, V., AGÜÍ, L., YÁÑEZ-SEDEÑO, P., PINGARRÓN, J. M., Electrochemical immunosensor for the determination of insulin-like growth factor-1 using electrodes modified with carbon nanotubes–poly(pyrrole propionic acid) hybrids. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 52, p.98-104, 2014.
- [100] SHEN, K.-Y., HU, C.-W., CHANG, L.-C., HO, K.-C., A complementary electrochromic device based on carbon nanotubes/conducting polymers. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 98, p.294-299, 2012.
- [101] LI, Z., CHEN, J., LI, W., CHEN, K., NIE, L., YAO, S., Improved electrochemical properties of prussian blue by multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 603, p.59-66, 2007.

- [102] AGÜÍ, L., YÁÑEZ-SEDEÑO, P., PINGARRÓN, J. M., Role of carbon nanotubes in electroanalytical chemistry: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 622, p.11-47, 2008.
- [103] SPITALSKY, Z., TESIS, D., PAPAGELIS, K., GALIOTIS, C., Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p.357-401, 2010.
- [104] DE TACCONI, N. R., RAJESHWAR, K., LEZNA, R. O., Metal hexacyanoferrates: electrosynthesis, in situ characterization, and applications. **Chemistry of Materials**, v. 15, p.3046-3062, 2003.
- [105] LUDI, A., GÜDEL, H. U. 1973. Structural chemistry of polynuclear transition metal cyanides. Pp. 1-21. *Inorganic Chemistry*. Springer.
- [106] BUSER, H. J., SCHWARZENBACH, D., PETTER, W., LUDI, A., The crystal structure of Prussian Blue:  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . **Inorganic Chemistry**, v. 16, p.2704-2710, 1977.
- [107] ROBIN, M. B., DAY, P., Mixed valence chemistry—a survey and classification. **Adv. Inorg. Chem. Radiochem**, v. 10, p.247-422, 1967.
- [108] TOSTA, L. M., Comportamento eletrocromico de filmes de azul da Prússia em carbonato de propileno. v., 2008.
- [109] ABBASPOUR, A., KAMYABI, M. A., Electrochemical formation of Prussian blue films with a single ferricyanide solution on gold electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 584, p.117-123, 2005.
- [110] NEFF, V. D., Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 125, p.886-887, 1978.
- [111] YU, S. H., SHOKOUHIMEHR, M., HYEON, T., SUNG, Y. E., Iron Hexacyanoferrate Nanoparticles as Cathode Materials for Lithium and Sodium Rechargeable Batteries. **Ecs Electrochemistry Letters**, v. 2, p.A39-A41, 2013.
- [112] KRAP, C. P., BALMASEDA, J., ZAMORA, B., REGUERA, E., Hydrogen storage in the iron series of porous Prussian blue analogues. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p.10381-10386, 2010.
- [113] SZACIŁOWSKI, K., MACYK, W., STOCHEL, G., Synthesis, structure and photoelectrochemical properties of the  $\text{TiO}_2$ -Prussian blue nanocomposite. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p.4603-4611, 2006.

- [114] KARYAKIN, A. A., KARYAKINA, E. E., GORTON, L., The electrocatalytic activity of Prussian blue in hydrogen peroxide reduction studied using a wall-jet electrode with continuous flow. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 456, p.97-104, 1998.
- [115] MOKRUSHINA, A. V., HEIM, M., KARYAKINA, E. E., KUHN, A., KARYAKIN, A. A., Enhanced hydrogen peroxide sensing based on Prussian Blue modified macroporous microelectrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 29, p.78-80, 2013.
- [116] RICCI, F., PALLESCHI, G., Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian Blue modified electrodes. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 21, p.389-407, 2005.
- [117] SITNIKOVA, N. A., KOMKOVA, M. A., KHOMYAKOVA, I. V., KARYAKINA, E. E., KARYAKIN, A. A., Transition Metal Hexacyanoferrates in Electrocatalysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Reduction: An Exclusive Property of Prussian Blue. **Analytical Chemistry**, v. 86, p.4131-4134, 2014.
- [118] CRUMBLISS, A. L., LUGG, P. S., MOROSOFF, N., Alkali metal cation effects in a Prussian blue surface modified electrode. **Inorganic Chemistry**, v. 23, p.4701-4708, 1984.
- [119] CHEN, S. M., Preparation, characterization, and electrocatalytic oxidation properties of iron, cobalt, nickel, and indium hexacyanoferrate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 521, p.29-52, 2002.
- [120] ITAYA, K., ATAKA, T., TOSHIMA, S., Spectroelectrochemistry and electrochemical preparation method of Prussian blue modified electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, p.4767-4772, 1982.
- [121] PYRASCH, M., TOUTIANOUSH, A., JIN, W., SCHNEPF, J., TIEKE, B., Self-assembled films of Prussian Blue and analogues: Optical and electrochemical properties and application as ion-sieving membranes. **Chemistry of Materials**, v. 15, p.245-254, 2003.
- [122] KARYAKIN, A. A., Prussian Blue and Its Analogues: Electrochemistry and Analytical Applications. **Electroanalysis**, v. 13, p.813-819, 2001.
- [123] SHORES, M. P., BEAUVAIS, L. G., LONG, J. R., Cluster-Expanded Prussian Blue Analogues. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p.775-779, 1999.

- [124] OHKOSHI, S.-I., HASHIMOTO, K., New Magnetic Functionalities Presented by Prussian Blue Analogues. **ChemInform**, v. 34, p.no-no, 2003.
- [125] KAYE, S. S., LONG, J. R., The role of vacancies in the hydrogen storage properties of Prussian blue analogues. **Catalysis Today**, v. 120, p.311-316, 2007.
- [126] ROQUE, J., REGUERA, E., BALMASEDA, J., RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, J., REGUERA, L., DEL CASTILLO, L. F., Porous hexacyanocobaltates(III): Role of the metal on the framework properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 103, p.57-71, 2007.
- [127] WIDMANN, A., KAHLERT, H., PETROVIC-PRELEVIC, I., WULFF, H., YAKHMI, J., BAGKAR, N., SCHOLZ, F., Structure, insertion electrochemistry, and magnetic properties of a new type of substitutional solid solutions of copper, nickel, and iron hexacyanoferrates/hexacyanocobaltates. **Inorganic Chemistry**, v. 41, p.5706-5715, 2002.
- [128] LEZNA, R. O., ROMAGNOLI, R., DE TACCONI, N. R., RAJESHWAR, K., Cobalt Hexacyanoferrate: Compound Stoichiometry, Infrared Spectroelectrochemistry, and Photoinduced Electron Transfer. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p.3612-3621, 2002.
- [129] KULESZA, P. J., MALIK, M. A., ZAMPONI, S., BERRETTONI, M., MARASSI, R., Electrolyte-cation-dependent coloring, electrochromism and thermochromism of cobalt(II) hexacyanoferrate(III, II) films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 397, p.287-292, 1995.
- [130] KULESZA, P., MALIK, M., MIECZNIKOWSKI, K., WOLKIEWICZ, A., ZAMPONI, S., BERRETTONI, M., MARASSI, R., Countercation-Sensitive Electrochromism of Cobalt Hexacyanoferrate Films. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, p.L10-L12, 1996.
- [131] BLEUZEN, A., LOMENECH, C., ESCAX, V., VILLAIN, F., VARRET, F., CARTIER DIT MOULIN, C., VERDAGUER, M., Photoinduced Ferrimagnetic Systems in Prussian Blue Analogues  $\text{Cl}_x\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$  (Cl = Alkali Cation). 1. Conditions to Observe the Phenomenon. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p.6648-6652, 2000.
- [132] SATO, O., EINAGA, Y., IYODA, T., FUJISHIMA, A., HASHIMOTO, K., Reversible photoinduced magnetization. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, p.L11-L13, 1997.

- [133] SATO, O., EINAGA, Y., FUJISHIMA, A., HASHIMOTO, K., Photoinduced Long-Range Magnetic Ordering of a Cobalt–Iron Cyanide. **Inorganic Chemistry**, v. 38, p.4405-4412, 1999.
- [134] KALCHER, K., SVANCARA, I., BUZUK, M., VYTRAS, K., WALCARIUS, A., Electrochemical sensors and biosensors based on heterogeneous carbon materials. **Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly**, v. 140, p.861-889, 2009.
- [135] CHOUDHURY, S., DEY, G., YAKHMI, J., Growth of cubic crystals of cobalt-hexacyanoferrate under the octadecyl amine monolayer. **Journal of Crystal Growth**, v. 258, p.197-203, 2003.
- [136] CAI, C.-X., XUE, K.-H., XU, S.-M., Electrocatalytic activity of a cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode toward ascorbic acid oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 486, p.111-118, 2000.
- [137] GAO, Z., WANG, G., LI, P., ZHAO, Z., Electrochemical and spectroscopic studies of cobalt-hexacyanoferrate film modified electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 36, p.147-152, 1991.
- [138] BERRETTONI, M., GIORGETTI, M., ZAMPONI, S., CONTI, P., RANGANATHAN, D., ZANOTTO, A., SALADINO, M. L., CAPONETTI, E., Synthesis and Characterization of Nanostructured Cobalt Hexacyanoferrate. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p.6401-6407, 2010.
- [139] DE TACCONI, N. R., RAJESHWAR, K., LEZNA, R. O., Electrochemical impedance spectroscopy and UV–vis reflectance spectroelectrochemistry of cobalt hexacyanoferrate films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 587, p.42-55, 2006.
- [140] HONG, S.-F., CHEN, L.-C., Nano-Prussian blue analogue/PEDOT:PSS composites for electrochromic windows. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 104, p.64-74, 2012.
- [141] OKAMURA, Y., FUJIWARA, K., ISHIHARA, R., SUGO, T., KOJIMA, T., UMENO, D., SAITO, K., Cesium removal in freshwater using potassium cobalt hexacyanoferrate-impregnated fibers. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 94, p.119-122, 2014.
- [142] SATTARAHMADY, N., HELI, H., MORADI, S. E., Cobalt hexacyanoferrate/graphene nanocomposite – Application for the electrocatalytic



oxidation and amperometric determination of captopril. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 177, p.1098-1106, 2013.

[143] VIPIN, A. K., LING, S., FUGETSU, B., Sodium cobalt hexacyanoferrate encapsulated in alginate vesicle with CNT for both cesium and strontium removal.

**Carbohydrate Polymers**, v.,

[144] ROBIN, M. B., The Color and Electronic Configurations of Prussian Blue. **Inorganic Chemistry**, v. 1, p.337-342, 1962.

[145] ITAYA, K., ATAKA, T., TOSHIMA, S., Electrochemical preparation of a Prussian blue analog: iron-ruthenium cyanide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, p.3751-3752, 1982.

[146] SHYU, S. C., WANG, C. M., Characterization of Iron-Containing Clay Modified Electrodes and Their Applications for the Detection of Hydrogen Peroxide and Ascorbic Acid. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, p.3419-3425, 1997.

[147] CATALDI, T. R. I., DE BENEDETTO, G. E., CAMPA, C., Electrochemical quartz crystal microbalance study and electrochromic behavior of a novel ruthenium purple film. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 437, p.93-98, 1997.

[148] MORTIMER, R. J., VARLEY, T. S., Electrochromic devices based on surface-confined Prussian blue or Ruthenium purple and aqueous solution-phase di-n-heptyl viologen. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 109, p.275-279, 2013.

[149] NIE, P., SHEN, L., LUO, H., DING, B., XU, G., WANG, J., ZHANG, X., Prussian blue analogues: a new class of anode materials for lithium ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p.5852-5857, 2014.

[150] LU, Y., WANG, L., CHENG, J., GOODENOUGH, J. B., Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries. **Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)**, v. 48, p.6544-6546, 2012.

[151] CAMPUS, F., BONHÔTE, P., GRÄTZEL, M., HEINEN, S., WALDER, L., Electrochromic devices based on surface-modified nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin-film electrodes. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 56, p.281-297, 1999.

[152] RUTKOWSKA, I. A., ANDREARCZYK, A., ZOLADEK, S., GORAL, M., DAROWICKI, K., KULESZA, P. J., Electrochemical characterization of Prussian blue type nickel hexacyanoferrate redox mediator for potential application as charge relay in dye-sensitized solar cells. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, p.2545-2552, 2011.

- [153] BHATT, P., BANERJEE, S., ANWAR, S., MUKADAM, M. D., MEENA, S. S., YUSUF, S. M., Core–Shell Prussian Blue Analogue Molecular Magnet  $\text{Mn}_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot m\text{H}_2\text{O} @ \text{Ni}_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  for Hydrogen Storage. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, p.17579-17588, 2014.
- [154] KRAP, C., BALMASEDA, J., ZAMORA, B., REGUERA, E., Hydrogen storage in the iron series of porous Prussian blue analogues. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p.10381-10386, 2010.
- [155] DE MATTOS, I. L., GORTON, L., LAURELL, T., MALINAUSKAS, A., KARYAKIN, A. A., Development of biosensors based on hexacyanoferrates. **Talanta**, v. 52, p.791-799, 2000.
- [156] GARJONYTE, R., MALINAUSKAS, A., Electrocatalytic reactions of hydrogen peroxide at carbon paste electrodes modified by some metal hexacyanoferrates. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 46, p.236-241, 1998.
- [157] CHEN, W., CAI, S., REN, Q.-Q., WEN, W., ZHAO, Y.-D., Recent advances in electrochemical sensing for hydrogen peroxide: a review. **Analyst**, v. 137, p.49-58, 2012.
- [158] KARYAKIN, A. A., KARYAKINA, E. E., Prussian Blue-based 'artificial peroxidase' as a transducer for hydrogen peroxide detection. Application to biosensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 57, p.268-273, 1999.
- [159] MALINAUSKAS, A., ARAMINAITIS, R., MICKEVIČIŪTIS, G., GARJONYTIS, R., Evaluation of operational stability of Prussian blue- and cobalt hexacyanoferrate-based amperometric hydrogen peroxide sensors for biosensing application. **Materials Science and Engineering: C**, v. 24, p.513-519, 2004.
- [160] HOFFMANN, S., LEE, E. S., CLAVERO, C., Examination of the technical potential of near-infrared switching thermochromic windows for commercial building applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 123, p.65-80, 2014.
- [161] MONK, P. M., MORTIMER, R. J., ROSSEINSKY, D. R., **Electrochromism and electrochromic devices**, Cambridge University Press Cambridge, UK, 2007.
- [162] ROSSEINSKY, D. R., MORTIMER, R. J., Electrochromic systems and the prospects for devices. **Advanced Materials (Weinheim, Germany)**, v. 13, p.783-793, 2001.

- [163] ITAYA, K., UCHIDA, I., NEFF, V. D., Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides: Prussian blue and its analogues. **Accounts of Chemical Research**, v. 19, p.162-168, 1986.
- [164] RAJAN, K. P., NEFF, V. D., Electrochromism in the mixed-valence hexacyanides. 2. Kinetics of the reduction of ruthenium purple and Prussian blue. **Journal of Physical Chemistry**, v. 86, p.4361-4368, 1982.
- [165] CARPENTER, M. K., CONELL, R. S., SIMKO, S. J., Electrochemistry and electrochromism of vanadium hexacyanoferrate. **Inorganic Chemistry**, v. 29, p.845-850, 1990.
- [166] JIAO, Z., SONG, J. L., SUN, X. W., LIU, X. W., WANG, J. M., KE, L., DEMIR, H. V., A fast-switching light-writable and electric-erasable negative photoelectrochromic cell based on Prussian blue films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 98, p.154-160, 2012.
- [167] STILWELL, D. E., PARK, K. H., MILES, M. H., Electrochemical studies of the factors influencing the cycle stability of Prussian Blue films. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 22, p.325-331, 1992.
- [168] GARJONYTE, R., MALINAUSKAS, A., Operational stability of amperometric hydrogen peroxide sensors, based on ferrous and copper hexacyanoferrates. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 56, p.93-97, 1999.
- [169] CUI, X., LIU, G., LIN, Y., Biosensors Based on Carbon Nanotubes/Nickel Hexacyanoferrate/Glucose Oxidase Nanocomposites. **Journal of Biomedical Nanotechnology**, v. 1, p.320-327, 2005.
- [170] ZHAI, J., ZHAI, Y., WEN, D., DONG, S., Prussian Blue/Multiwalled Carbon Nanotube Hybrids: Synthesis, Assembly and Electrochemical Behavior. **Electroanalysis**, v. 21, p.2207-2212, 2009.
- [171] LI, J., QIU, J. D., XU, J. J., CHEN, H. Y., XIA, X. H., The Synergistic Effect of Prussian-Blue-Grafted Carbon Nanotube/Poly(4-vinylpyridine) Composites for Amperometric Sensing. **Advanced Functional Materials**, v. 17, p.1574-1580, 2007.
- [172] ZHAI, X., GAO, Z., Prussian blue electrodeposited on nano Ag-coated multiwalled carbon nanotubes composite for the determination of hydrogen peroxide. **Analytical Sciences**, v. 26, p.343-347, 2010.

- [173] FANG, B., SHEN, R., ZHANG, W., WANG, G., ZHANG, C., Electrocatalytic oxidation of hydrazine at a chromium hexacyanoferrate/single-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrode. **Microchimica Acta**, v. 165, p.231-236, 2009.
- [174] WANG, L., GUO, S., HU, X., DONG, S., Layer-by-layer assembly of carbon nanotubes and Prussian blue nanoparticles: A potential tool for biosensing devices. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 317, p.394-399, 2008.
- [175] NOSSOL, E., ZARBIN, A. J. G., A Simple and Innovative Route to Prepare a Novel Carbon Nanotube/Prussian Blue Electrode and its Utilization as a Highly Sensitive H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Amperometric Sensor. **Advanced Functional Materials**, v. 19, p.3980-3986, 2009.
- [176] GEIGER JR, W. E., Electroreduction of cobaltocene. Evidence for a metallocene anion. **Journal of the American Chemical Society**, v. 96, p.2632-2634, 1974.
- [177] MORAES, R. A., MATOS, C. F., CASTRO, E. G., SCHREINER, W. H., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., The effect of different chemical treatments on the structure and stability of aqueous dispersion of iron-and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p.2191-2201, 2011.
- [178] MONTIEL, M. G., P SANTIAGO-JACINTO, P., GÓNGORA, J., REGUERA, E., GATTORNO, G. R., Synthesis and thermal behavior of metallic cobalt micro and nanostructures. **Nano-Micro Letters**, v. 3, p.12-19, 2011.
- [179] PORTER, D. A., EASTERLING, K. E., **Phase Transformations in Metals and Alloys, (Revised Reprint)**, CRC press, 1992.
- [180] LIU, S., ZHU, J., MASTAI, Y., FELNER, I., GEDANKEN, A., Preparation and Characteristics of Carbon Nanotubes Filled with Cobalt. **Chemistry of Materials**, v. 12, p.2205-2211, 2000.
- [181] NOSSOL, E., ZARBIN, A. J. G., Carbon paste electrodes made from novel carbonaceous materials: Preparation and electrochemical characterization. **Electrochimica Acta**, v. 54, p.582-589, 2008.
- [182] ZHANG, G., MANN, D., ZHANG, L., JAVEY, A., LI, Y., YENILMEZ, E., WANG, Q., MCVITTIE, J. P., NISHII, Y., GIBBONS, J., Ultra-high-yield growth of vertical single-walled carbon nanotubes: Hidden roles of hydrogen and oxygen. **Proceedings of the**

**National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 102, p.16141-16145, 2005.

[183] AMAMA, P. B., PINT, C. L., MCJILTON, L., KIM, S. M., STACH, E. A., MURRAY, P. T., HAUGE, R. H., MARUYAMA, B., Role of Water in Super Growth of Single-Walled Carbon Nanotube Carpets. **Nano Letters**, v. 9, p.44-49, 2008.

[184] DRESSELHAUS, M. S., JORIO, A., SAITO, R. 2010. Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy. Pp. 89-108 in Langer, J. S. (ed.). *Annual Review of Condensed Matter Physics, Vol 1*. Annual Reviews, Palo Alto.

[185] DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., JORIO, A., Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 409, p.47-99, 2005.

[186] LI, W., ZHANG, H., WANG, C., ZHANG, Y., XU, L., ZHU, K., XIE, S., Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor. **Applied Physics Letters**, v. 70, p.2684-2686, 1997.

[187] ANTUNES, E. F., LOBO, A. O., CORAT, E. J., TRAVA-AIROLDI, V. J., MARTIN, A. A., VERÍSSIMO, C., Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation. **Carbon**, v. 44, p.2202-2211, 2006.

[188] HADJIEV, V. G., ILIEV, M. N., VERGILOV, I. V., The Raman spectra of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 21, p.L199, 1988.

[189] SHEBANOVA, O. N., LAZOR, P., Raman study of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): laser-induced thermal effects and oxidation. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 34, p.845-852, 2003.

[190] GALLANT, D., PEZOLET, M., SIMARD, S., Optical and physical properties of cobalt oxide films electrogenerated in bicarbonate aqueous media. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.6871-6880, 2006.

[191] NISHA, J. A., JANAKI, J., SRIDHARAN, V., PADMA, G., PREMILA, M., RADHAKRISHNAN, T. S., X-ray diffraction and thermoanalytical investigations of amorphous carbons derived from C<sub>60</sub>. **Thermochimica Acta**, v. 286, p.17-24, 1996.

[192] AREPALLI, S., NIKOLAEV, P., GORELIK, O., HADJIEV, V. G., HOLMES, W., FILES, B., YOWELL, L., Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality. **Carbon**, v. 42, p.1783-1791, 2004.

[193] MIGLER, S. A. S. W. F. S. A. H. K. D. 2008. Measurement Issues in Single-Wall Carbon Nanotubes. *NIST Manuscript Publication*.

- [194] Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. **Thermochimica Acta**, v. 473, p.68, 2008.
- [195] LEE, C. J., LEE, T. J., LYU, S. C., HUH, Y., LEE, J. Y., Growth of vertically aligned bamboo-shaped carbon nanotubes. **JOURNAL-KOREAN PHYSICAL SOCIETY**, v. 39, p.S59-S62, 2001.
- [196] MAHAJAN, A., KINGON, A., KUKOVECZ, A., KONYA, Z., VILARINHO, P. M., Studies on the thermal decomposition of multiwall carbon nanotubes under different atmospheres. **Materials Letters**, v., 2012.
- [197] CATALDO, F., A study on the thermal stability to 1000°C of various carbon allotropes and carbonaceous matter both under nitrogen and in air. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 10, p.293-311, 2002.
- [198] BEDEWY, M., MESHOT, E. R., GUO, H., VERPLOEGEN, E. A., LU, W., HART, A. J., Collective mechanism for the evolution and self-termination of vertically aligned carbon nanotube growth. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p.20576-20582, 2009.
- [199] BEDEWY, M., MESHOT, E. R., POLSEN, E., TAWFICK, S., HART, A. J. Collective Mechanisms Limiting The Indefinite Growth Of Carbon Nanotube Assemblies. in SAMPE (ed.). *2010 Fall Technical Conference*. Salt Lake City, UT, USA.
- [200] HUANG, Y. Y., TERENCEV, E. M., Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties. **Polymers**, v. 4, p.275-295, 2012.
- [201] HU, L., HECHT, D. S., GRÜNER, G., Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Applications. **Chemical Reviews (Washington, DC, United States)**, v. 110, p.5790-5844, 2010.
- [202] CHEN, H., MUTHURAMAN, H., STOKES, P., ZOU, J., LIU, X., WANG, J., HUO, Q., KHONDAKER, S. I., ZHAI, L., Dispersion of carbon nanotubes and polymer nanocomposite fabrication using trifluoroacetic acid as a co-solvent. **Nanotechnology**, v. 18, p.415606, 2007.
- [203] DATSYUK, V., KALYVA, M., PAPAGELIS, K., PARTHENIOS, J., TASIS, D., SIOKOU, A., KALLITSIS, I., GALIOTIS, C., Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, p.833-840, 2008.
- [204] CATALDO, F., Ultrasound-induced cracking and pyrolysis of some aromatic and naphthenic hydrocarbons. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 7, p.35-43, 2000.

- [205] MORTIMER, R. J., VARLEY, T. S., Synthesis, characterisation and in situ colorimetry of electrochromic Ruthenium purple thin films. **Dyes and Pigments**, v. 89, p.169-176, 2011.
- [206] DEFORD, D. D., DAVIDSON, A. W., Studies on the Oxidation of Potassium Ruthenocyanide<sup>1,2</sup>. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p.1469-1474, 1951.
- [207] MALIK, M. A., KULESZA, P. J., WLODARCZYK, R., WITTSTOCK, G., SZARGAN, R., BALA, H., GALUS, Z., Formation of ultra-thin prussian blue layer on carbon steel that promotes adherence of hybrid polypyrrole based protective coating. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 9, p.403-411, 2005.
- [208] YU, H., SHENG, Q.-L., LI, L., ZHENG, J.-B., Rapid electrochemical preparation of a compact and thick Prussian blue film on composite ceramic carbon electrode from single ferricyanide solution in the presence of  $\text{HAuCl}_4$ . **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 606, p.55-62, 2007.
- [209] FENG, Y., ZHOU, G., WANG, G., QU, M., YU, Z., Removal of some impurities from carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 375, p.645-648, 2003.
- [210] YE, X. R., CHEN, L. H., WANG, C., AUBUCHON, J. F., CHEN, I. C., GAPIN, A. I., TALBOT, J. B., JIN, S., Electrochemical Modification of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.12938-12942, 2006.
- [211] SKOWROŃSKI, J. M., SCHARFF, P., PFÄNDER, N., CUI, S., Room Temperature Electrochemical Opening of Carbon Nanotubes Followed by Hydrogen Storage. **Advanced Materials (Weinheim, Germany)**, v. 15, p.55-57, 2003.
- [212] FANG, H.-T., LIU, C.-G., LIU, C., LI, F., LIU, M., CHENG, H.-M., Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Electrochemical Oxidation. **Chemistry of Materials**, v. 16, p.5744-5750, 2004.
- [213] ZHANG, J., LEE, J. K., WU, Y., MURRAY, R. W., Photoluminescence and Electronic Interaction of Anthracene Derivatives Adsorbed on Sidewalls of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Nano Letters**, v. 3, p.403-407, 2003.
- [214] BEHERA, J. N., D'ALESSANDRO, D. M., SOHEILNIA, N., LONG, J. R., Synthesis and Characterization of Ruthenium and Iron–Ruthenium Prussian Blue Analogues. **Chemistry of Materials**, v. 21, p.1922-1926, 2009.



- [215] ABE, T., TODA, G., TAJIRI, A., KANEKO, M., Electrochemistry of ferric ruthenocyanide (Ruthenium Purple), and its electrocatalysis for proton reduction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 510, p.35-42, 2001.
- [216] BOTULINSKI, A., BUCHLER, J. W., LEE, Y. J., SCHEIDT, W. R., WICHOLAS, M., Metal complexes with tetrapyrrole ligands. 49. Solid-state and solution structures of iron(III) porphodimethenes. Effects of steric hindrance. **Inorganic Chemistry**, v. 27, p.927-933, 1988.
- [217] WEIDINGER, D., BROWN, D. J., OWRUTSKY, J. C., Transient absorption studies of vibrational relaxation and photophysics of Prussian blue and ruthenium purple nanoparticles. **Journal of Chemical Physics**, v. 134, 2011.
- [218] GRIFFITH, W., TURNER, G., Raman spectra and vibrational assignments of hexacyano-complexes. **J. Chem. Soc. A**, v., p.858-862, 1970.
- [219] FORMENT-ALIAGA, A., WEITZ, R. T., SAGAR, A. S., LEE, E. J. H., KONUMA, M., BURGHARD, M., KERN, K., Strong p-Type Doping of Individual Carbon Nanotubes by Prussian Blue Functionalization. **Small**, v. 4, p.1671-1675, 2008.
- [220] SUMANASEKERA, G. U., ALLEN, J. L., FANG, S. L., LOPER, A. L., RAO, A. M., EKLUND, P. C., Electrochemical Oxidation of Single Wall Carbon Nanotube Bundles in Sulfuric Acid. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p.4292-4297, 1999.
- [221] KAPLUN, M. M., SMIRNOV, Y. E., MIKLI, V., MALEV, V. V., Structure of Cobalt Hexacyanoferrate Films Synthesized from a Complex Electrolyte. **Russian Journal of Electrochemistry (Translation of Elektrokhimiya)**, v. 37, p.914-924, 2001.
- [222] MAŽEIKIENĖ, R., NIAURA, G., MALINAUSKAS, A., Electrochemical redox processes at cobalt hexacyanoferrate modified electrodes: An in situ Raman spectroelectrochemical study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 719, p.60-71, 2014.
- [223] RICCI, F., PALLESCHI, G., Sensor and biosensor preparation, optimisation and applications of Prussian Blue modified electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 21, p.389-407, 2005.
- [224] LINDNER, E., TOTH, K., PUNGOR, E., Definition of the response time of ion-selective electrodes and potentiometric cells. **Analytical Chemistry**, v. 56, p.808-810, 1984.
- [225] MACCÀ, C., Response time of ion-selective electrodes: Current usage versus IUPAC recommendations. **Analytica Chimica Acta**, v. 512, p.183-190, 2004.

- [226] THÉVENOT, D. R., TOTH, K., DURST, R. A., WILSON, G. S., Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 16, p.121-131, 2001.
- [227] PEÑA, R., GAMBOA, J., PAIXÃO, T., BERTOTTI, M., Flow injection amperometric determination of hydrogen peroxide in household commercial products with a ruthenium oxide hexacyanoferrate modified electrode. **Microchimica Acta**, v. 166, p.277-281, 2009.
- [228] ZEN, J.-M., KUMAR, A. S., CHUNG, C.-R., A glucose biosensor employing a stable artificial peroxidase based on ruthenium purple anchored cinder. **Analytical Chemistry**, v. 75, p.2703-2709, 2003.
- [229] CUI, X., HONG, L., LIN, X., Electrochemical preparation, characterization and application of electrodes modified with hybrid hexacyanoferrates of copper and cobalt. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 526, p.115-124, 2002.
- [230] PAHAL, S., DEEPA, M., BHANDARI, S., SOOD, K. N., SRIVASTAVA, A. K., Electrochromism and redox switching of cobalt hexacyanoferrate–polyaniline hybrid films in a hydrophobic ionic liquid. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, p.1064-1075, 2010.
- [231] CUMMINS, D., BOSCHLOO, G., RYAN, M., CORR, D., RAO, S. N., FITZMAURICE, D., Ultrafast Electrochromic Windows Based on Redox-Chromophore Modified Nanostructured Semiconducting and Conducting Films. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p.11449-11459, 2000.
- [232] JAIN, V., SAHOO, R., JINSCHKE, J. R., MONTAZAMI, R., YOCHUM, H. M., BEYER, F. L., KUMAR, A., HEFLIN, J. R., High contrast solid state electrochromic devices based on Ruthenium Purple nanocomposites fabricated by layer-by-layer assembly. **Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)**, v., p.3663-3665, 2008.
- [233] DUMAS, J.-C., VIDAL, J., DUMAS, V., Fast response liquid crystal glasses. **Lighting Research and Technology**, v. 44, p.498-505, 2012.
- [234] TADA, H., BITO, Y., FUJINO, K., KAWAHARA, H., Electrochromic windows using a solid polymer electrolyte. **Solar Energy Materials**, v. 16, p.509-516, 1987.
- [235] BAETENS, R., JELLE, B. P., GUSTAVSEN, A., Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in

buildings: A state-of-the-art review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, p.87-105, 2010.